JAEA-Research 2014-008



「疎水性、親水性新規ジアミド化合物による MA相互分離技術開発」3年間成果のまとめ (受託研究)

"Development of Mutual Separation Technology of Minor Actinides by the Novel Hydrophilic and Lipophilic Diamide Compounds" Summary of the Researches for Three Years (Contract Research)

> 佐々木 祐二 津幡 靖宏 北辻 章浩 須郷 由美 白数 訓子 池田 泰久 川崎 武志 鈴木 智也 三村 均 臼田 重和 山西 彗

Yuji SASAKI, Yasuhiro TSUBATA, Yoshihiro KITATSUJI, Yumi SUGO Noriko SHIRASU, Yasuhisa IKEDA, Takeshi KAWASAKI, Tomoya SUZUKI Hitoshi MIMURA, Shigekazu USUDA and Kei YAMANISHI

> 原子力基礎工学研究部門 原子力化学ユニット

Division of Chemistry for Nuclear Engineering Nuclear Science and Engineering Directorate June 2014

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

本レポートは独立行政法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。 本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。 なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ(<u>http://www.jaea.go.jp</u>) より発信されています。

独立行政法人日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2番地4
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency. Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department, Japan Atomic Energy Agency. 2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan

Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2014

「疎水性、親水性新規ジアミド化合物による MA 相互分離技術開発」3年間成果のまとめ (受託研究)

日本原子力研究開発機構 原子力基礎工学研究部門 原子力化学ユニット

佐々木 祐二、津幡 靖宏、北辻 章浩、須郷 由美⁺¹、白数 訓子⁺²、池田 泰久^{*1}、 川崎 武志^{*1}、鈴木 智也^{*1}、三村 均^{*2}、臼田 重和^{*2}、山西 彗^{*2}

(2014年3月31日受理)

文部科学省からの委託事業、原子カシステム研究開発事業で行った研究「疎水性、 親水性新規ジアミド化合物によるMA相互分離技術開発」3年間の成果をまとめる。本 事業は、(1) MA+Ln-括分離技術開発: D00DA基礎特性評価、(2) Am/Cm/Ln相互分離技術開発: Ln錯体の基礎特性評価、溶媒抽出分離法、抽出クロマトグラフィー法、(3) 分離技術評価:プ ロセス評価の3つのテーマからなる。(1)では新規抽出剤であるD00DAの基礎特性の成果をま とめた。(2)では新規配位子が配位した金属錯体の構造解析結果、抽出剤を使った溶媒抽出結果、 及び抽出クロマトグラフィーでのカラム分離結果をまとめた。(3)ではこれら結果を総合して相 互分離フローを作成し、それぞれフラクションの元素量、放射能量、発熱量の評価を行った。

本研究は、文部科学省の受託研究に基づいて実施した成果である。本報告書は、「疎水性、親水 性新規ジアミド化合物による MA 相互分離技術開発」の成果を取りまとめたものである。 原子力科学研究所(駐在):〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

- +1 量子ビーム応用研究部門
- +2 燃料・材料工学ユニット
- *1 東京工業大学
- * 2 東北大学

"Development of Mutual Separation Technology of Minor Actinides by the Novel Hydrophilic and Lipophilic Diamide Compounds" Summary of the Researches for Three Years (Contract Research)

Yuji SASAKI, Yasuhiro TSUBATA, Yoshihiro KITATSUJI, Yumi SUGO⁺¹, Noriko SHIRASU⁺², Yasuhisa IKEDA^{*1}, Takeshi KAWASAKI^{*1}, Tomoya SUZUKI^{*1}, Hitoshi MIMURA^{*2}, Shigekazu USUDA^{*2} and Kei YAMANISHI^{*2}

Division of Chemistry for Nuclear Engineering, Nuclear Science and Engineering Directorate, Japan Atomic Energy Agency Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received March 31, 2014)

The researches on Development of mutual separation technology of minor actinides by the novel hydrophilic and lipophilic diamide compounds, entrusted to "Japan Atomic Energy Agency" by the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology of Japan (MEXT), from 2010 to 2012 are summarized. This project was composed of three themes, those are (1) Development of total recovery of MA+Ln: basic researches for new extractant, DOODA, (2) Development of mutual separation of Am/Cm/Ln: basic researches of Ln-complex, solvent extraction, and extraction chromatography, and (3) Evaluation of separation technique: process simulation. For topic (1), we summarized the information on characteristic of DOODA extractant. For topic (2), we summarized the information on structures of Ln-complexes, solvent extraction and chromatography. For topic (3), we summarized the information on conditions of mixer-settler and evaluation of each fraction separated.

Keywords: DOODA, New Extractant, Solvent Extraction, Extraction Chromatography, Process Simulation

This report presents the results of "Development of Mutual Separation Technology of Minor Actinides by the Novel Hydrophilic and Lipophilic Diamide Compounds" commissioned by the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, Government of Japan.

+1 Quantum Beam Science Directorate

- +2 Division of Fuels and Materials Engineering
- *1 Tokyo Inst. Technol.
- *2 Tohoku Univ.

目次

1.	はじめに	1
2.	業務計画	4
2.	1 全体計画	4
	2.1.1 MA+Ln 一括分離技術開発	4
	2.1.2 Am/Cm/Ln 相互分離技術開発	4
	2.1.3 分離技術評価	5
З.	平成 22-24 年度の実施内容及び成果	7
3.	1 MA+Ln 一括分離技術開発······	7
	3.1.1 DOODA 基礎特性評価······	7
	参考文献	19
3.	2 Am/Cm/Ln 相互分離技術開発	44
	3.2.1 Ln 錯体の基礎特性評価	44
	参考文献	59
	3.2.2 溶媒抽出分離法	77
	参考文献	89
	3.2.3 抽出クロマトグラフィー法	124
	参考文献	137
;	3.3 分離技術評価	168
	3.3.1 プロセス評価	168
	参考文献	182
4.	まとめ	216
4.	1 MA+Ln 一括分離技術開発 DOODAの基礎特性評価	216
4.	.2 Am/Cm/Ln 相互分離技術開発 Ln 錯体の基礎特性評価	216
4.	.3 Am/Cm/Ln 相互分離技術開発 溶媒抽出分離法	217
4.	.4 Am/Cm/Ln 相互分離技術開発 抽出クロマトグラフィー法	218
4.	.5分離技術評価 プロセス評価	219

Contents

1. In	troduc	tion ·····	1
2. R	esearcł	n planning	4
2.	1 Ov	erall plan	4
	2.1.1	Development of total recovery of MA+Ln	4
	2.1.2	Development of mutual separation of Am/Cm/Ln	4
	2.1.3	Evaluation of separation technique	5
3. St	tudies f	rom 2010 to 2012	7
3.	1 De	velopment of total recovery of MA+Ln	7
	3.1.1	Basic researches for new extractant, DOODA	7
	Refere	ences ·····	19
3.	2 De	velopment of mutual separation of Am/Cm/Ln.	44
	3.2.1	Basic researches of Ln-complex ·····	44
	Refere	ences ·····	59
	3.2.2	Solvent extraction	77
	Refere	ences ·····	89
	3.2.3	Extraction chromatography	124
	Refere	ences]	137
3.	3 E	valuation of separation technique	168
	3.3.1	Process simulation	168
	Refere	ences]	182
4. Si	ummar	y2	216
4.	1 De	velopment of total recovery of MA+Ln: basic researches for new extractant, DOODA2	216
4.	2 De	velopment of mutual separation of Am/Cm/Ln: basic researches of Ln-complex2	216
4.	3 Der	velopment of mutual separation of Am/Cm/Ln: solvent extraction	217
4.	4 De	velopment of mutual separation of Am/Cm/Ln: extraction chromatography	218

1 はじめに

高速増殖炉(FBR)または次世代軽水炉サイクルにおいて枢要技術となる次期再処理プロセスは、 混合酸化物(MOX)燃料やマイナーアクチノイド(MA)含有燃料等、様々な燃料体系や高燃焼度燃 料中の多様な核分裂生成物(FP)元素組成に対応する技術が求められる。FaCT プロジェクトに記 述される回収を要する元素は多彩で、核変換・中間貯蔵・再利用・地層処分など目的元素に応じ た処理法を適用する必要がある。ところが、これらの全体を包括するプロセスは、規模が大きく なるため実現性が乏しくなる恐れがあり、より簡素で総合的な分離プロセスの開発が極めて重要 な課題である。

過去半世紀の燃料再処理技術の主体は湿式法であり、その代表が Purex 再処理工程である。 Purex では使用済燃料 (SF) 中に含まれるウラン(U)、プルトニウム(Pu)をリン酸トリブチル (TBP)を抽出剤として用いて抽出分離する。TBP はUと Pu の分離用抽出剤として約 60 年の実績が ある。TBP で抽出されない Np の一部と Am, Cm のほぼ全量は、高レベル廃液(HLLW)に含まれる。 放射性廃棄物の処分は核燃料サイクルにおける重要課題であり、特に HLLW の深地層処分は地球環 境に対する長期的な負荷が要請される。この環境負荷を軽減するため、さまざまな核種分離・核 変換法が提案されている。FBR 燃料サイクル技術開発では、第一に軽水炉燃料の再処理と比肩で きるレベルの安全性を担保しつつ、同等の経済性を実現することが不可欠である。さらに、FBR 等を用いた核変換による一層の環境負担低減を目指し、長半減期 MA の分離回収技術の研究が必要 である。

本事業を担当する原子力機構の研究グループはこれまでに、再処理・核種分離のための湿式分 離技術、主に溶媒抽出分離技術の開発を進めてきた。溶媒抽出法は、金属精錬の分野において長 い歴史を有する実証済みの技術であり、また現存のプロセスに新しい抽出剤等を適用するだけで 新しいプロセスの開発を実現することができる。

核変換技術の成立性は、その中心となる Am, Cm (Np)分離技術の開発を伴う MA 分離回収技術の 知見が少ないために明確ではない。これまで、OECD 諸国やロシア、中国、インドなどで Np, Am, Cm の抽出分離法が開発されるようになり、様々な二座配位抽出剤を用いる分離プロセスが提案され た。CMPO を用いる米国の TRUEX Process やマロンアミドを用いる仏国の DIAMEX process などが その例である。原子力機構では、3座配位性の特徴を持つ TODGA (N, N, N', N' - テトラオクチルジ グリコールアミド)が開発され、An(III)の抽出剤として有望であることが見出された。これまで の再処理・核種分離技術に用いられる抽出剤が単座、2座配位性の化合物であったものが、TODGA の出現でさらなる多座配位性化合物の開発と利用の期待が高まった。TODGA は、ドイツ等でも研 究が進められている。

TODGA は An (III) と共に 3 価のランタノイド: Ln (III) をも抽出するという特性を有するため、 処理して得られる製品は、Am, Cm の数倍の重量の Ln (III) を含む混合物となる。一括して分離し た TRU 元素を引き続いて「核変換」に供するためには、抽出された TRU (5f 元素群) に混入する 核分裂生成物 (FP) のランタノイド (Ln: 4f 元素群)を除去する必要がある。これまでに原子価及 びイオン半径が類似した 4f/5f 元素の相互分離法が種々研究開発されてきた。その中で有望な方 法として、窒素ドナーや硫黄ドナーを有するソフトな配位子 (TPTZ (2,4,6-tris-(2-pyridyl)-1,3,5-triazine)、TtBuTpy (tritertiarybutyl-terpyridine), BTP (2,6-di(3-alkyl-1,2,4triazin-3-yl)pyridine), Cyanex301 (bis(2,4,4-trimethyl-pentyl)-dithiophosphinic acid)) を抽出剤とする分離法である。これらの配位子を抽出剤として用いると、比較的大きな 4f/5f 元 素間の分離係数が得られるが、化学的安定性などの面に課題もある。安定性の改善を施したピリ ジンアミドやフェナントロリンアミドなども、ドデカンへの溶解性や第三相生成の課題が含まれ る。

また、これらの抽出剤を用いない分離法の検討も歴史的に続いている。米国の UREX+3 や フラ ンスの SANEX プロセスでは、EDTA, DTPA 等のアミノポリカルボン酸系水溶性の錯形成剤を用いる 方法が進められる。これは、CMPO や HDEHP 等で抽出した有機相中の An, Ln を逆抽出で相互分離 する方法で、1960 年代に提案された Talspeak (Trivalent Actinide – Lanthanide Separation by Phosphorus reagent Extraction from Aqueous Komplexes) 法を基礎とする。

最近の成果では Sanex-TODGA プロセスで、TODGA による An-Ln 一括抽出-DTPA による逆抽出で の An/Ln 相互分離が報告されている。本法の大きな課題は、アミノポリカルボン酸が pH 領域での み反応するということである。このため、塩析効果を利用するのに多量の塩を使用しなければな らない。Sanex-TODGA プロセスでは 1M NaNO₃を利用することになり、HLLW に添加した金属塩はそ のまま 2 次的な放射性廃棄物となる。以上、Sanex-TODGA プロセスでは(1) pH コントロールが不 可欠である、(2) 多量の金属塩を使用することになる、といった問題を持つ。

ランタノイドのうち軽 Ln 元素(La, Ce, Pr, Nd) は特に、HLLW に比較的高濃度で存在し、半 減期の短い核種や安定同位体を持つ。分離・冷却によって放射性元素を十分に除去することがで きれば、有用ランタノイドの利用の可能性もある。原子力で発生する廃棄物からの元素回収、有 効利用の道が開ければ、中国からのレアアースの輸出制限にも対抗することができる。

上記の An/Ln 分離に加え、主要な発熱性元素である Cm を HLLW より抜きとることができれば、 ガラス固化体の制限因子の一つである「発熱量」の減少に貢献でき、ひいては固化体発生量の削 減につながる。一方 Am はガラス固化体中の後年の主要な放射能となり、環境中への長期的危険性 を排除するためにも、核変換が重要である。

Cm と同様に発熱性元素である、Sm, Eu は中間貯蔵し、冷却後の地層処分が適している。Cm は 中間貯蔵の後に長半減期でα放出核種であるPu に変わるため、環境への長期的な危険性排除の観 点からも地層処分には向かないと考えられる。Am 含有燃料の発熱低減を目的としてAm/Cm分離法 が検討されている。TRUEX の後に続くUREX+4 プロセスや、DIAMEX の後段の SESAME プロセスでそ れぞれ Am/Cm 相互分離が提示される。しかし、Am/Cm分離は近接のLn 相互分離に匹敵するかそれ 以上に困難であり、具体例も乏しいチャレンジングな研究テーマである。3級ピリジン系樹脂や マロンアミドを含浸した樹脂カラムを利用する抽出クロマト分離法やAmを酸化してCmと分離す る方法が検討されている。しかしながらいずれも応用面での利用に課題を持つ。また、現行の再 処理ー核種分離プロセスとの連動性に配慮を欠くことになれば、経済性や工程の複雑性も加わり さらなる課題が積み上げられることとなる。従って、新規なアイディアや抽出剤を使って、応用 面で生かすことのできる技術を構築することが肝要である。

以上の研究を背景に、我々は本公募事業の研究目的を次のように提案した。我々のグループは これまでに TRU を効率的に抽出する TODGA 等を開発し、新規配位子の開発に優れた成果をあげて いる。これらの新抽出剤に関連した技術開発を平成 14-16 年度文部科学省「革新的原子力システ ム技術開発公募事業」や平成17-21年度の文部科学省「原子力システム研究開発事業」として行った。本事業では、新規の高性能配位子の開発を軸として、硝酸-ドデカンの二相間での使用可能で、塩析剤、pH緩衝剤の利用や調製の作業を省くことのできる新規抽出剤・錯形成剤の利用を検討する。そして、FBR燃料サイクルに対応できる経済的で、長寿命核種の核変換及び廃棄物処分場の負担軽減も可能でシンプルな分離プロセス構築を目指して、以下の要素技術開発を行う。

- ジグリコールアミド(DGA)に代わる新規な多座配位性化合物(DOODA,ジオキサオクタンジ アミド)を用いて、U, PuをTBPによって分離した後の廃液から、MA(Am, Cm)を回収する方 法を提案する。
- (2) 深地層処分の条件緩和を目的に Cm の様な発熱性核種の分離回収に加え、MA とともに共抽出 された大量の Ln を逆抽出により除去する方法を検討する。ここでは、酸性溶液で利用可能な 水溶性アミドのような化合物を利用する。
- (3) MA+Ln 一括抽出、及び Am/Cm/Ln 相互分離で得られた分配比データをもとに、抽出プロセスの 開発を行う。これらの分離技術を総合した簡便な化学分離プロセスの開発に資する。

2 業務計画

2.1 全体計画

本提案の研究課題を解決し、目的を達成するために次のような内容を実施した。22-24 年度計 画した技術開発の内容は次のとおりであった。

2.1.1 MA+Ln 一括分離技術開発

(1) DOODA の基礎特性評価

アクチノイド元素及び核分裂生成元素の抽出性能を把握するために、ジオキサオクタンジアミド (DOODA) 抽出剤及びその誘導体を用いて分配比測定を実施した。抽出溶媒の物性(密度、粘度) を評価した(22年度)。

アクチノイド元素及び核分裂生成元素の抽出性能を把握するために、ジオキサオクタンジアミド(DOODA)抽出剤及びその誘導体を用いて高い塩濃度での分配比測定を実施し、希薄塩濃度での結果と比較した。DOODA抽出剤の物性(発火点)を評価した。更に、熱天秤装置により DOODA抽 出剤及びその誘導体等の熱的安定性を評価した(23年度)。

MA+Ln 一括抽出の条件選定を目的として、DOODA 抽出剤を用いてプロセス評価に必要な抽出基礎 データ取得、及び DOODA 抽出溶媒に関する物性値取得を継続した。高濃度金属系の抽出及び模擬 廃液による抽出を実施した。優れた抽出剤である DGA 化合物との性能比較を行う。得られたデー タのまとめ・評価を行った(24 年度)。

2.1.2 Am/Cm/Ln 相互分離技術開発

(1) Ln 錯体の基礎特性評価

DOODA 及びジグリコールアミド (DGA) と Ln(III)との錯形成能力を把握するために、水溶性及 び疎水性の当該化合物を配位子とする Ln(III)錯体の合成を実施した。X 線管球を整備し、金属 錯体の単結晶構造解析の初期検討として、配位子のX線回折パターンの測定を実施した(22年度)。

Ln 錯体の基礎特性評価を実施する目的で、振盪恒温器によりLn 錯体を作製した。X 線回折装置 を用いて、DOODA、ジグリコールアミド(DGA)やLn 錯体の構造情報を得た。DOODA又はDGAとLn(III) との錯形成能力を把握するために、分光学的手法により配位子、硝酸の配位状態の測定を実施し た(23年度)。

Ln 錯体の基礎特性取得を目的として、DOODA, DGA 等の配位子を用いて Ln (III) 錯体合成を継続 し、各種錯体合成法を取りまとめた。複合錯体・水分子・硝酸根の関与について明確にするため、 得られた固体試料の構造解析を行った。ランタノイド間の反応性について検討するため Ln (III) 錯体の分光学的研究を継続した。得られたデータのまとめ・評価を行った(24 年度)。 (2) 溶媒抽出分離法

DOODA 及び DGA 抽出系での Am/Cm/Ln 相互分離性を把握するために、新規水溶性アミド化合物を 用い、逆抽出による相互分離比測定を実施した。水溶性配位子、抽出剤について酸安定性・耐放 射線性を評価した(22 年度)。

平成 22 年度に継続し、DOODA 及び DGA 抽出系でアミド化合物を併用しての Am/Cm/Ln 分配比や 相互分離比測定を行い、抽出分離系としての性能を評価した。DOODA, DGA に加えて有望な水溶性 配位子及び疎水性多座配位性ジアミドについて酸安定性・耐放射線性を評価した。有機物の分解 生成物を分析するために電気泳動システムにより溶液中の有機物を類別し、濃度測定を実施した (23 年度)。

開発した抽出剤・錯形成剤を DOODA, DGA 抽出分離系にて利用し、Am/Cm/Ln 相互分離及び核分 裂生成元素(FP)の反応性について評価した。プロセス評価に必要なデータを適宜取得した。有 望な水溶性配位子、抽出剤についての酸安定性・耐放射線性の評価を継続した。得られたデータ のまとめ・評価を行った(24年度)。

(3) 抽出クロマトグラフィー法

抽出分離カラムの基礎特性を把握するために、超純水製造装置、低圧グラジエント装置、恒温 振とう機、低温恒温水槽、フラクションコレクター、マルチ水質計、定温恒温乾燥器、及び分析 用電子天びんを整備し、DGA, DOODA 抽出剤の、抽出クロマトグラフィー剤としての分離特性評価 を実施した(22 年度)。

前年度に継続し、DOODA 及び DGA 抽出剤を含浸した固体吸着材を作製し、バッチ法及びカラム 法による Ln(III)の分配比測定を行い、相互分離性を評価した(23年度)。

抽出クロマトグラフィー用の吸着剤を作成し、固体吸着剤の基礎特性評価を継続した。MAカラ ム実験装置を整備し、溶媒抽出で得られた分離条件を用いてバッチ、カラム試験を行い、ランタ ノイド、Am, Cm の分配比及び相互分離性を評価した。得られたデータのまとめ・評価を行った (24 年度)。

2.1.3 分離技術評価

(1) プロセス評価

MA を 99.9%回収するために、溶媒抽出で得られた成果を元に、ミキサセトラ試験の抽出運転条件(酸濃度、試薬濃度、段数、流量等)について検討した(22年度)。

DODDA 抽出試験で得られた成果を利用して、MA を 99.9%回収でき、核分裂生成元素との効率的分離も加えた良好な多段抽出の条件検討を継続した。上記の Am/Cm/Ln 相互分離技術開発で得られた成果を利用して Ln 相互分離のための多段抽出分離条件を検討した(23 年度)。

Am, Cm 及び FP 回収量・除染量を発熱量、放射能量等の観点から設定した。MA+Ln 一括抽出において、MA を 99.9%回収する条件、及び Am/Cm/Ln 相互分離条件をまとめる。適切な処分方法を検討するため、各製品に随伴する FP 元素の移行率を算出した。得られたデータのまとめ・評価を行った(24 年度)。

3 平成 22-24 年度の実施内容及び成果

3年間で行った実験及びその成果をまとめて報告する。

3.1 MA+Ln 一括分離技術開発

3.1.1 DOODA の基礎特性評価

(1) 目的

新抽出剤開発は分析化学的な基礎研究に加えて、応用面では再処理プロセス自体を効果的に変 える事ができ、優れた抽出剤や分離工程の提案により世界の再処理プロセスを主導できる立場を もたらす可能性を秘めている。これまで我々は有機合成と湿式再処理研究の融合を試み、An を 効率的に抽出する DGA 化合物と各種誘導体、Tc 抽出剤であるメチルイミノビスジオクチルアセ トアミド(MIDOA) などの新規抽出剤を開発してきた。特に、焼却処分が可能で、処分後に2次 廃棄物発生を抑えることのできるジアミド化合物に注目し、様々な構造の化合物を開発し、これ らを用いて革新的な再処理・核種分離法の提案を行ってきた。その中で、近年3座配位性を持つ ジグリコールアミド(DGA)を用いる研究が著しく成果を上げ、世界的な規模でその MA 抽出の有 効性を高レベル廃液を用いて実証されるに至っている[1-2]。

一方、我々はDGA 化合物の窒素原子にドデシル基を導入した(TDdDGA)についてH17-21 年度 文部科学省原子カシステム研究開発公募事業にて抽出特性等の基礎データを取得した[3]。また、 セミホットの水溶液を用いてミキサセトラによる多段抽出試験を実施し、良好な分離性能を明ら かにした。しかし、DGA 化合物は抽出性能が著しく高いために不必要な金属まで回収されること、 また多段抽出でのクラッド発生を抑制する必要性からマスキング剤(HEDTA、シュウ酸、H₂O₂等) の使用が不可欠である。従って、DGA に代わる新しい抽出剤に DGA の欠点を解決できるような性 能を期待する考えもあった。我々はさらなる多座配位性のジアミド化合物がアクチノイド抽出に 有効であるといったアイディアから4つの酸素原子を中心骨格に持つ化合物を創製した。これが、 DODDA(ジオキサオクタンジアミド)である。DODDA にオクチル基、あるいはドデシル基の様な 疎水基を導入することにより、ドデカンに溶解可能な化合物に仕立てることができる。この化合 物は 2009 年に提案者が初めて報告した[4]。

ここではこのジアミド系 4 座配位性の DOODA を検討するが、DOODA によるプロセス開発は次の 点で革新性がある。①DOODA を使ったプロセス開発は世界的に報告例がない。②DGA より分離不 必要な元素の抽出性が低くマスキング剤が不要である。③高い抽出剤濃度を適用し抽出容量を増 大する事ができる。本事業では DOODA を用いて硝酸-ドデカン抽出系でプロセス計算に必要な An, FP 分配比を取得し、当該ジアミド抽出剤による従来にないプロセス構築を検討する。前述の様 に DOODA は 2009 年に初めて提案された化合物であり、抽出に関する情報がほとんどない。従っ て、本年度は次の内容について研究を進める。

- DOODA 合成法
- DOODAの物性測定
- ③ 溶媒抽出実験
- ④ 模擬廃液を用いる抽出
- ⑤ 新抽出剤試験

⑥ DGA 化合物との性能比較

(2) 試験方法

① DOODA 合成法

DOODA の構造を図(Fig. 3.1.1-1) に示す。DOODA は通常のアミド化合物合成方法で得ること ができる。即ち、3,6-ジオクサオクタン2 酢酸とアミンの縮合反応である(下反応参照)[4]。 DOODA は図のようにアミンの種類を変えることにより、窒素に結合するアルキル基の長さを変え て合成可能である。例えば、ジエチルアミンを用いることで、DOODA(C2)を、ジオクチルアミン、 ジドデシルアミンを用いることでそれぞれ DOODA(C8)及び DOODA(C12)を合成可能である。 DOODA(C2)は水溶性、DOODA(C8),(C12)は疎水性配位子として利用することができる。



一方、初期試薬となる、3,6-ジオクサオクタン2酢酸が現在入手困難であり、これを作成する 方法として次の方法がある。硝酸等の酸化剤を用いてトリエチレングリコールの酸化反応により 得ることができる。現在では、3,6-ジオクサオクタン2酢酸も特別注文で入手している。



D00DAの合成方法の一例をあげる、ジオキサオクタン二酢酸10gを酢酸エチル100mlに加え、 アルゴン雰囲気で塩化チオニル約20gを攪拌しながらゆっくり加える。余分な塩化チオニルは 緩やかに加温することで蒸発させる。次に、生成した酸塩化物を氷点でゆっくりジオクチルアミ ン20gと反応させる。生成後は水、酸、アルカリで洗浄した後、シリカゲルカラム分離を行う。

DOODA の物性測定

DOODA(C8)及び(C12)の物性評価として、密度、粘性、発火点測定と熱分析を行った。密度について、1付近であると相の逆転が発生しやすく、特にミキサセトラ運転中に生じると支障が出る。 一方、ドデカンに希釈して利用することでもあり、濃度によってはドデカンの密度(0.749 g/ml) [5]に支配される可能性も高い。密度はポータブル密度比重計(京都電子工業、DA130N)を用い て室温で測定を行った。

粘度の著しく高い抽出溶媒は流液系の連続抽出に不向きである。さらに、抽出平衡に達する時 間が多くなる可能性もある。この場合、運転コストや放射線による劣化の影響が大きくなる。粘 度も希釈剤の粘性に大きく依存し、仮に極性が高く様々な抽出剤を溶解できる 1-オクタノール を用いると粘性が著しく高くなると思われる (1-オクタノールの粘性:8.93 mPa・s)。なお、ド デカンの値は次の通り、1-オクタノールよりかなり粘性の低い溶媒である (20℃で1.466 mPa・ s) [5]。 粘度は次の装置を用いて (エーアンドディ社製音さ振動式粘度計 SV-1H)、室温で測定 を行った。

DODDA 物性で危険性評価の一つである、発火点測定を行う。関連の情報として「引火点」があ るが、「発火点」は火元がないのに比べて「引火点」は誘引する炎がある場合での情報であり、 火の発生要因に違いがある。通常引火点の方が温度は低い。ここでは、物性値の評価の観点から 発火点の測定を行った。

熱天秤装置について、通常は、材料などの金属試料の評価に用いることが多いが、有機物に関 しては例えば有機物の純度、揮発成分評価、高温安定性や劣化の度合い等についての知見が得ら れる。ここでは、有機物の高温条件下での反応性についての知見を得ることを目的とした。本装 置を用いることで、融解や蒸発に加えて高温での発熱反応性等についての情報が得られ、安全性 についての基礎情報も得ることができる。

③ 溶媒抽出実験

DODA(C8) (又は、DOODA(C12))を用いて溶媒抽出試験を行った。バッチ試験方法は次の通り である。有機相(DOODAを溶解したドデカン)と各種金属を含む硝酸溶液とを25℃、約120 rpm の速度で20分程度振り混ぜる。両相の体積は1mlである。遠心分離した後、抽出後の水相、有 機相の放射能(Tc-99, U-233, Np-237, Pu-238, Am-241, Cm-244)を液体シンチレーション計数 装置(パッカード社製 TRI-CARB 1600TR)で測定する。なお、Np-237の場合、共存する Pa-233 を毎週除去した後利用している。その他の非放射性の金属については ICP-AES(セイコーインス ツルメント SPS3100)又は ICP-MS(セイコーインスツルメント SPQ9200)により、抽出後の水 相の金属濃度を測定し、初期濃度よりこれを除することによって、有機相濃度を求めた。分配比 は有機相中の金属濃度と水相中の金属濃度の比で求めた。

Nd 抽出容量の測定は次の通りである。各バッチ実験において水相中のNd 濃度を変化させながら、既知のDODDA 濃度条件でどこまで高いNd の有機相濃度を示すことができるか、を測定した。 この方法によりNd 抽出容量に加えて第三相の生成についての知見も得られる。

試料溶液のNd濃度条件を変えて、Ln分配比の変化を水相のNd濃度に対して調べた。これは、 被抽出金属であるNdの水相中での濃度が増せばNdと反応するため抽出剤のDOODAの濃度が減少 する。この理由のため、その他の元素分配比が減少することが予想される。

④ 模擬廃液を用いる抽出

模擬廃液を用いる抽出試験を実施した。この結果から、抽出分配比の取得に加えて第三相の生成有無や抽出溶媒の粘性、密度についての情報を得た。模擬廃液組成については Table 3.1.1-1 に記したように、2種の酸濃度(2,3M HNO₃)で調製した。模擬廃液の調製法について下に記す。

 Sr: Sr (NO₃)₂, Y: Y₂O₃, Cs: CsNO₃, La: La₂O₃, Nd:Nd₂O₃, Eu: Eu₂O₃, Zr: ZrO(NO₃)₂ · 2H₂O, Ba: Ba(NO₃)₂, Mo: (NH₄)₂ · MoO₄ をそれぞれ個別の溶液になるよう目的の酸で溶解した。その際に目 的濃度の 10 倍になるように調整した。Ba 以外は常温で溶解可能である。Ba については 50~60℃ に加温、攪拌しながら溶解した。Pd, Ru, Rh については既に調整済みの硝酸溶液を用いた。

2) 各金属溶液を目的の組成になるように混合、希釈しながら調整した。なお、それぞれ溶液中 には Np 還元用として過酸化水素(H₂O₂)を添加した。

⑤ 新抽出剤試験

新しい抽出剤4種作成することができたので、その抽出性能を確かめる。化合物は、(1)疎 水性フラン化合物と(2)オキサペンタンジアミド化合物、クエン酸アミド、NTAアミド(Fig. 3.1.1-2)である。抽出試験は上のバッチ試験と同じ方法である。

⑥ DGA 化合物との性能比較

これまでに得られた DOODA, DGA 物性値(分解温度、密度、粘性、抽出容量、第三相発生、耐 放射線性、酸安定性、抽出性能)をまとめ、抽出剤の性能を比較する。

(3) 結果及び考察

DOODAの合成法

得られた化合物の同定を行うために、NMR, IR, LC-MS スペクトル測定を、純度を確認するために HPLC スペクトル測定を行った。Fig. 3.1.1-3のLC-MS スペクトルより、強度の高い質量数(625.54)のピークが確認される。D00DA(C8)の分子量は($C_{38}H_{76}N_2O_4$: M=625.04)であり、図中ピークの質量データに一致する。Fig. 3.1.1-4の IR スペクトルより次の官能基が帰属される。1120 cm⁻¹: C-O-C 対象伸縮、1466 cm⁻¹: C-N 伸縮、1651 cm⁻¹: C=O 伸縮、2925 cm⁻¹: C-H 伸縮振動等[6]。 Fig. 3.1.1-5 に NMR スペクトルを示す。D00DA の窒素原子に結合するアルキル基(オクチル基)の末端の-CH₃のスペクトル(オクチル基は、分子中に4鎖含まれており、積分値として 12 になる)が NMR スペクトル中の①、その次の大きな2つのピーク(②)が N-CH₂-CG₄H₁₂-CH₃の-CG₄H₁₂-CH (なお、これも、オクチル基4鎖分でプロトン積分値として 48 になる)、図中の③は 3 つに分岐しトリプレットになっていることから N-CH₂-CG₄H₁₂-CH₃の-CH₂-C (20)が 4.01 のシングレットであり、多分 0-CH₂-CO-N の-CH₂-C (5)も④と同じく積分値 4.01 のシングレットであるが、多分 0-CH₂-CH₂-のスペクトルと思われる。

以上、プロトン NMR より DOODA(C8)を帰属することができた。同様な方法で、DOODA(C2),同 (C12)についても同定、確認し、抽出実験に供与した。

DOODAの物性評価

1) DOODA の密度

DOODA (C8) および同 (C12) の密度、粘度の測定結果を Table 3.1.1-2 に示す。密度について、希 釈剤なしの 100 % DOODA (C8) の密度は水と同じ 1.00 g/ml であり、ドデカンに希釈し濃度が薄ま ればドデカンの値 (0.749 g/ml, 25 ℃) に近づく。なお、0.1 M DOODA/ドデカンでおよそ 5~6 % の DOODA をドデカン中に溶解したものに相当する。一方の DOODA (C12) は常温で固体であるため、 DOODA (C12) 自身の密度測定は省略した。なお、0.1 M, 0.2 M DOODA (C12) /ドデカンの値は同じ濃 度の DOODA (C8) のそれらより高い値を示しており、DOODA (C12) の方が高い密度をもつと推定される。いずれにせよ、このように希釈した DOODA/ドデカン抽出溶媒の密度は1を超えることなく、 ミキサセトラ運転時に水相、有機相の逆転が生じることはないと判断できる。なお参考のため、 TODGA での測定結果は次のとおりである。0.1 M TODGA/ドデカン: 0.762 g/ml, 100% TODGA: 0.92 g/m1[7]。

2) DOODA の粘性

Table 3.1.1-2 に示したとおり、DOODA(C8)および同(C12)の粘度について 1.49~1.67 mPa・s の値が得られた。この値は前述した 1-オクタノールの粘性(8.93 mPa・s)や乾燥 TBP の値(3.3 mPa・s)[8]の値よりかなり低く、ドデカンの値(20℃で 1.466 mPa・s)に近いことがわかる。 アミド化合物である DOODA(C8)は液体であり、通常の希釈溶媒よりは高い粘性を持つことが実感 できるが、この結果より PUREX プロセスで利用される TBP より低く、本抽出溶媒の粘性がプロセ ス運転に支障を与えるとは考えにくいと判断できる。なお参考のため、TODGA の値は次のとおり である。0.1 M TODGA/ドデカン: 1.84 mPa.s。

3) 危険性評価(発火点) 試験

DOODA (C8)の発火点測定結果を Table 3.1.1-3 に示す。365℃と評価された。この数値は予想 される沸点の温度に近いと考えられ、蒸発しながら分解するのではないかと思われ、沸点の測定 や DOODA の蒸留精製などは難しいことが考えられる。数値の安全性についてであるが、他の代表 的な有機物の発火点と比較を行いながら考察する。まず希釈剤のドデカンの引火点、及び発火点 はそれぞれ 73.9, 203.9℃である。引火点はかなり低いが、火を誘発する炎があるためである。 DOODA (C8)で得られた発火点 (365℃) はドデカンのそれよりかなり高く安全性を担保できる。次 に、TBP の引火点、発火点、分解温度はそれぞれ、145.6, 410, 289℃と報告される。TBP も引火 点は発火点に比べてかなり低い数字をとる。また、分解温度は発火点より低く、分解反応が始ま っても発火に至らないので安全性は高いと思われる。DOODA はその TBP よりやや低い発火点を持 つことが分かった。しかし、希釈剤のドデカンよりかなり高い発火点を持っているということで、 熱的安定性に問題はないことが理解された。

4) DOODA の熱分析

今回熱分析を行った4種のDOODA化合物の構造をFig. 3.1.1-6に示す。この中で室温で固体の化合物はDOODA(C12)とDOODA(ジメチルジフェニル)であり、その他は液体である。固体の化合物については融点も併せて測定した。熱分析を行った結果をまとめてFig. 3.1.1-7~10に記した。なお、図中の曲線(TG,DTA,TEMP)はそれぞれ重量変化(TG)、示差熱分析(DTA、基準物質との温度差)、及び周辺温度(TEMP)を示している。なお、同じ図に解析結果と考察をまとめている。

Fig. 3.1.1-7 に DOODA(C2)(水溶性 DOODA、液体)の測定及び解析結果を記した。TG 曲線から 207.5~272.1℃で試料重量が激減しており、分解の後ガス化が推察される。DTA 曲線より、2つ の発熱ピークが観察されており、その温度範囲で分解が進み、熱発生が起こったものと考えられ る。なお、気化する場合、気化熱を必要とするためその温度範囲で吸熱反応が認められるはずで ある。この試料では吸熱反応は確認されず、蒸発はないものと考えられる。

Fig. 3.1.1-8 に DOODA(C8)(疎水性 DOODA、液体)の測定及び解析結果を記した。TG 曲線から 258.5-341.5℃で試料重量が減少しており、分解後のガス化が推察される。DTA 曲線より、2つ の発熱ピーク(245.9,341.5℃)が観察されており、その温度範囲で二段階の分解反応が起こり 熱発生が生じたと考えられる。DOODA(C2)と同様に DTA 曲線から吸熱反応は観測されず、化合物 の気化は起こらないと考えられる。また、前述の発火点の測定結果(365℃)よりやや分解温度 は低いことが分かる。

Fig. 3.1.1-9 に DOODA(C12)(疎水性 DOODA、固体)の測定及び解析結果を記した。TG 曲線から 283-386.9℃で試料重量が減少しており、93%程度の分解の後ガス化が起こる。DTA 曲線より、 26.7℃で吸熱ピークが観察され、この温度で試料が融解したものと考えられる。3 つの発熱ピーク(266.8, 368.4, 395.3℃)が観察され、その温度範囲で三段階の分解反応が起こり熱発生が 生じたと考えられる。高温条件下での吸熱反応は観測されず、化合物の気化は起こらないと考えられる。

Fig. 3.1.1-10 に D00DA(ジメチルジフェニル)(疎水性 D00DA、固体)の測定及び解析結果を 記した。TG 曲線から 298.8-345.9℃で試料重量が減少しており、98%程度の分解の後ガス化が起 こる。DTA 曲線より、63.5℃で吸熱ピークが観察され、この温度で試料が融解したものと考えら れる。349.8℃に小さな発熱ピークが観察され、その温度範囲(298.8~345.9℃)で揮散が生じ たと考えられる。なお、その温度範囲で発熱ピークは小さく、吸熱ピークも観測されないことか ら、気化又は分解の判断はしにくい。

③ 溶媒抽出実験

1) アクチノイドの抽出

DOODA によるアクチノイド元素の抽出結果を Fig. 3.1.1-11(a) と Fig. 3.1.1-12(a) に示す。 Fig. 3.1.1-11(a) より、いずれの元素も硝酸濃度増加とともに分配比が指数関数的に増加してい るのが分かる。これは TODGA など DGA 化合物による抽出でもみられた傾向である。TODGA の場合、 この指数関数的な分配比の上昇は、複数分子の HNO₃、TODGA を含む多核錯体の生成によるものと 解釈される[9]。DOODA の場合、TODGA のそれより顕著ではないにせよ、高い硝酸溶液では複雑な 金属錯体が生成することを示唆する。

アクチノイドの原子価と抽出されやすさの序列は図より次のとおりである。An(IV) > An(VI) ~An(III) > An(V)。この傾向はこれまでの単座、2座配位配位性の抽出剤による傾向(An(IV) > An(VI) > An(VI) > An(III) > An(V)) や3座の TODGA によるもの(An(IV) > An(III) > An(VI) > An(V)) [10]と異なり、3価のアクチノイドと6価のアクチノイドの分配比が近似する結果を示している。4座配位性の特徴の一つと考えられる。

Fig. 3.1.1-12(a)にある分配比と DOODA 濃度依存の結果は直線関係を示した。直線を解析する ことにより抽出反応に関与する DOODA 分子数を評価することができる。直線の解析結果を Table 3.1.1-4 に示した。U, Pu, Np, Am の結果がそれぞれ 1.7, 1.8, 1.5, 2.3 であり、概ね2 である ことが分かる。なお TODGA のそれについては、3~4 といった結果も観察される[11-12]。DODDA は TODGA より大きな骨格構造を持ち、4 座配位する可能性があるため、金属の配位座や立体障害の観点から、あまり多くの DOODA 分子が金属に配位しないことが予想される。せいぜい1金属原子に2分子程度であろう。Fig. 3.1.1-12(a)から、分配比は抽出剤濃度に依存して高くなることが分かり、分配比が低い場合は抽出剤濃度を増加すればよい。

2) その他金属の抽出

アクチノイド以外の金属の抽出結果を Fig. 3.1.1-11(b), Fig. 3.1.1-12(b), Fig. 3.1.1-13(a), (b)に示す。Fig. 3.1.1-11(b)は分配比の硝酸濃度依存性、それ以外は DOODA 濃度 依存性を示したものである。Fig. 3.1.1-11(b)より、アクチノイドの様に分配比が硝酸濃度増加 とともに上昇する元素がある。ランタノイドはアクチノイドと同族元素であり、Am, Cm と化学 的性質が酷似する。一方、硝酸濃度とともに減少する元素(Tc, Pd)、高い酸濃度になると分配 比がやや減少するか変化が見られなくなる元素(Sr, Ba)等に類別される。Tc はアニオン種(TcO₄⁻)、Pd はアニオンではないが Tc に近い挙動をとることがある。アニオン種の金属イオンはジアミド の様な抽出剤によるイオン対抽出において、対陰イオンの働きを示すことがよく言われている。 酸濃度増加とともに競争相手となる NO₃ 濃度増加により分配比が減少したと考えられる。Sr, Ba は同じアルカリ土類金属に属する。このようなことから、それぞれ類似の抽出挙動を示したと思 われる。

Fig. 3.1.1-12(b), Fig. 3.1.1-13(a), (b)の結果より、分配比と抽出剤濃度との間に直線関係があり、それを解析した結果をTable 3.1.1-4 に示している。Table 3.1.1-4 より直線の傾きはおおむね1~2であり、1分子、または2分子のDOODAが抽出反応に関与していることが分かる。DOODAが4座配位性の化合物として働けば、各種イオンの内配位圏内の配位座を少ない分子数で確保してしまうことからも十分予想される。最も高い値を示したのがBiの2.7である。Bi はFig. 3.1.1-13(a)に示しているがDOODAにより極めて高い分配比を示す元素のひとつである。

Fig. 3.1.1-14 に DOODA によるランタノイドの分配比の原子番号依存性を示す。Fig. 3.1.1-14(a)が DOODA(C8), Fig. 3.1.1-14(b)が DOODA(C12)の結果である。両方ともに軽 Ln より 中 Ln へと原子番号が増加するに従って分配比が減少する傾向にあるが、重 Ln の分配比に違いが みられる。DOODA(C8)は重 Ln の分配比もそのまま減少するが、DOODA(C12)による重 Ln 分配比は むしろ増加する。即ち Gd を境にして、対称性を持っていることが分かる。Fig. 3.1.1-14(b)よ り、3~5 M 硝酸溶液で同じような傾向が観察され、酸濃度によるものではなく、DOODA の分子 構造の違いによるものと解釈される。現在この挙動の違いについては不明であるが、高レベル廃 液の観点からは、Gd より 重い Ln の濃度は低く、ここでの重要度は低いと考える。なお、DOODA(C8) の Ln 分配比の傾向は TODGA のそれとまったく異なることがいえる。

3) 硝酸の抽出

硝酸の抽出についての結果をFig. 3.1.1-15(a), (b), 3.1.1-16に示す。Fig. 3.1.1-15(a), (b) が分配比の硝酸濃度依存((a): DOODA(C8), (b): DOODA(C12))、Fig. 3.1.1-16 が DOODA 濃度依 存である。両方の図中に TODGA での結果を示している。Fig. 3.1.1-15 の結果より、硝酸の分配 比は初期硝酸濃度に依存して増加するがその後一定値を示す。最も高い値で 0.3M DOODA で 0.1 の分配比になる。Fig. 3.1.1-16の結果から、硝酸の分配比は DOODA 濃度とともに増加、直線関係を示していることが分かる。直線の傾きはおおむね1であることから、HNO₃: DOODA = 1:1 で抽出反応が進むと考えられる。また、これらの図の結果から DOODA(C8),(C12), TODGA で酸の 抽出量はあまり変わらないことも理解される。なお、この結果は、プロセス評価の多段抽出にお ける、各抽出段の硝酸濃度評価に利用するものである。

4) 抽出容量

初期の水相のNd 濃度と抽出後の有機相中のNd 濃度との関係をFig. 3.1.1-17,18 に示し、得られた抽出容量の結果をTable 3.1.1-5 にまとめた。

抽出容量について、これまで DGA 関連化合物で結果が得られている。これについて簡単にまと めると、1) 硝酸濃度増加とともに抽出容量は減少する、2) 抽出剤濃度とともに抽出容量増加 する、3) DGA の窒素原子に結合するアルキル基長さに依存して抽出容量が増加する、4) アル キル基がドデシル基 (-C₁₂H₂₅) の場合、化学反応に立脚する理論的な抽出容量 (DGA 0. 1M の際に 抽出容量 0.033M を達成) を示す、など。

Table 3.1.1-5 に今回の実験で得られた有機相中 Nd 最大抽出量の結果を示す。なお比較のため、Table 3.1.1-6 に DGA 系での結果を示している。Table 3.1.1-5 より、同じ濃度であればDOODA(C8)より(C12)の方が抽出量は高いこと、第三相生成は 0.1 M DOODA(C8)のみであることが分かる。理想的な抽出量との比較であるが 0.1 M, 0.2 M, 0.3 M DOODA 濃度でそれぞれ 50, 100, 150 mM となる。DOODA(C12)の結果と理想値を比較すると、理想値に対して、0.5(0.1 M), 0.58(0.2 M), 0.58(0.3 M)の割合となる。抽出剤濃度が高いほうがより効率的に Nd を抽出できることが分かるが、理想的(化学量論的)な抽出容量には達しないことが理解された。

DGAとの比較についての結果をまとめると、同じオクチル基を有するTODGAとDOODA(C8)では、 最大抽出量はDOODAの方が高い。一方、ドデシル基を有するTDdDGAとDOODA(C12)ではTDdDGA の方が最大抽出量は高い。これは、DGAの方が高いNd分配比を持つことによると考えられる。 また大きな違いとして、第三相生成については明確な差がある。DGA化合物はかなり第三相を生 成しやすいが、DOODAはそれが少ない。第三相生成はプロセス運転上大きな問題となりやすいの で、この点でDOODAはDGAより優れている。抽出剤の第三相生成のしやすさについて明確な議論 は現時点で難しい。第三相の成分は金属、抽出剤、希釈剤、硝酸などであるので、硝酸の抽出量 や金属の抽出しやすさは生成のしやすさにつながる。硝酸抽出の分配比に大差はないものの、DGA はDOODAよりかなり高いNd分配比を示しているので、それが第三相の生成のしやすさにつなが ったのではないかと思われる。

5) 多量金属を含む抽出

多量 Nd を含む実験の結果を Fig. 3.1.1-19 に示す。横軸に初期水相の Nd 濃度を、縦軸に各元素の分配比を示した。Fig. 3.1.1-19(a)に Ln の抽出結果を、(b)に MA の結果を示す。これらの元素は DOODA により比較的高い分配比を示すが、その他の FP 元素はあまり高い分配比を示さない。低い分配比の元素は DOODA の活量が減少しても低いままであるので、実験により確認する意義は少ない。各種金属分配比の Nd 濃度依存性が 3 つのパターンに分かれており(i)分配比が変

動しないかやや減少するもの、(ii)分配比が顕著に減少するもの、及び(iii)分配比が増加す るもの。Ndより分配比の高い元素は(i)の分類に、Ndよりやや分配比は低い元素は(ii)の分類 になる。(iii)に分類される元素はDGA抽出におけるイオン対抽出の対陰イオンとなる。(iii) の金属は抽出される元素量に応じて分配比が上がるため、Nd抽出が進めば進むほど、抽出され るようになる。

DOODA 抽出剤での結果から、いずれの金属も Nd 濃度とともに分配比減少の傾向を示した。分配比が Nd 濃度に依存して比較的大きく減少したのは La, Am 等である。これら元素は Nd より高い分配比を示すもので、DGA 抽出系の時とは異なる傾向を示した。なお、Nd 分配比は 10, 20, 30 mM の条件でそれぞれ 3.36, 2.59, 2.12 と測定されている。いずれにせよ、共存する金属がありそれがよく抽出される場合分配比は変動することが明らかとなり、プロセス計算の際に留意する結果が得られた。

④ 模擬廃液を用いる試験

Table 3.1.1-1 に示した 2 種の模擬廃液から、2 種の抽出溶媒(0.1, 0.2M DOODA(C12)/ドデカン)を使って溶媒抽出を実施した。金属分配比の結果を Table 3.1.1-7 に記した。金属分配比は酸濃度、DOODA 濃度が増加すると高くなる傾向にあり、3M HNO₃-0.2M DOODA/ドデカンの条件が最も高い。一方、トレーサーレベルの金属濃度の分配比と比較すると Table 3.1.1-7 中の値は相対的に低い。これは、模擬廃液の金属濃度が高いことと共存系であるため、他の金属も一緒に抽出されてくるようになり、抽出剤活量が減少するためである。目的金属のひとつである Nd 分配比は 3M HNO₃-0.2M DOODA の条件で 4.77 を示し、抽出するのに十分高いことが分かる。

模擬廃液の抽出実験に際し、その様子を写真撮影した。その結果を Fig. 3.1.1-20 に記す。また、抽出溶媒の抽出前後の粘性、密度の測定結果を Table 3.1.1-8 に示す。なお、比較のため DGA 化合物で高濃度 Nd を抽出した場合の結果を Table 3.1.1-9 に示した。

Fig. 3.1.1-20 より、模擬廃液はクリアーな赤茶色を示している。この色は Pd, Ru 由来で ある。抽出前の水相、有機相も透明で、相分離が明確である。抽出後の有機相は Pd 抽出のため か赤茶色を呈している。抽出後の相分離も明確であり、抽出溶媒はサラサラして粘性は低いと思 われる。ミキサセトラによる多段抽出を実施しても問題はないと思われる。Table 3.1.1-8 から、 密度は抽出前後であまり変わらない結果が得られた。抽出後は Nd, Ba, Pd 等の金属が有機相に 移行しているが、それら由来の密度上昇は少ないことが分かる。金属抽出によって水相、有機相 の逆転はないことが明らかとなった。粘性の測定結果から、抽出後有機相はいずれも抽出前の粘 性より高い結果が得られた。最も高い値で 0.2M DOODA-3M HNO₃の条件で得られた 3.34 である。 金属抽出により粘性が上昇することが確認された。これら結果を DGA での結果 (Table 3.1.1-9) と比較すると、密度に関しては抽出剤の違いによる差はほとんどなく、最大 0.82 である。粘性 に関して DGA に抽出容量を増加させるため 1M DHOA を添加したものは DHOA 自体の高い粘性のた め高い値を示す (3.49, 4.23)。1M DHOA を添加しない TDdDGA 系では抽出後溶媒の粘性は高くて も 2.00 mPa・s である。なお、TBP の粘性(乾燥状態)は 3.3 mPa・s と報告され、先の 0.2M DOODA-3M HNO₃の条件で得られた 3.34 とほぼ同じである。抽出後有機相の粘性も問題にならないことが分 かった。 ⑤ 新規抽出剤試験

新規化合物(疎水性フラン化合物、オキサペンタンジアミド、クエン酸アミド、NTAアミド) を用いての抽出実験を行った。構造は前述している(Fig. 3.1.1-2)。抽出実験の予備検討とし て、ドデカン等の有機溶媒への溶解度測定を行った。その結果、フラン化合物やNTAアミドはド デカンに高い溶解度を示したが、オキサペンタンジアミド及びクエン酸アミドはドデカンに不溶 であった。そのため、オキサペンタンジアミドの他の溶媒について溶解度を確かめたところ、ク ロロホルム、オクタノールに可溶であったことから、それら溶媒を用いての抽出実験を行った。 その結果、Am, U, Th いずれも高い分配比を得ることができなかった(Table 3.1.1-10)。DGA と同じ構造をしながら、それと全く異なる性能を確認することができた。その理由として、オキ サペンタンジアミドはN原子にプロトンが結合した構造を持っており、このプロトンは分子内で 水素結合をしやすい。このため、骨格構造がねじれてしまい、金属イオンと強い反応性を示さな くなったと考えられる。なお、この水素結合の証拠の一つとして、この化合物は室温で固体であ る。分子量が高いものや分子内で複雑な結合を持つものは総じて融点が上がる。オキサペンタン ジアミドの融点が上がった理由も分子内水素結合を持つ故と考えられる。以上のことから、同じ 骨格を持っていても側鎖の置換基に不適切なものを導入することで高い反応性が失われること があり、これに注意しなければならない。

ドデカンに可溶であったフラン化合物について、Ln の溶媒抽出を実施した。結果を Fig. 3.1.1-21 に記した。なお、Fig. 3.1.1-21 には参考として、NTA アミド、DOODA, TODGA での結果 も併せて記した。その結果、フラン化合物による Ln 分配比はかなり低いことが確認された。あまり高いと言えない NTA アミドの結果より低い。このことから、フラン化合物は Ln 抽出に向かないことが理解された。

クエン酸アミドは希釈剤に極性の高いニトロベンゼンを使用して抽出を試みた。比較を行うた めにNTAアミドについても同じ条件で実験を行った。抽出実験結果をFig. 3.1.1-22に示した。 なお、図の横軸にLn原子番号を縦軸に分配比を示した。いずれも高いLn分配比を示すことが分 かる。特にNTAアミドは概ね分配比100以上である。ニトロベンゼンは比誘電率が極めて高く、 高い極性を持つ代表的な有機溶媒である。本抽出系は中性配位子によるイオン対抽出であるので、 イオンが安定に存在しやすい極性の高い溶媒への分配比が一般に高くなる。Fig. 3.1.1-22 は軽 Lnに比べて重Ln分配比がやや低い傾向を示している。この結果からクエン酸アミド、NTAアミ ドともに高い分配比を持つが、NTAアミドの方が高い性能を示していることが分かる。また、ク エン酸アミドは前述のようにドデカンに溶解しないので、NTAアミドによる実験を継続した。

Fig. 3.1.1-23 に NTA アミドをドデカンに溶解して 0.05~0.5 M まで濃度を変えて得られた Ln 分配比測定結果を示す。この NTA アミドはドデカンに溶解しやすく、1 M 程度の濃度の調整は可 能である。今回は最大 0.5 M の濃度の溶液を用いた。Fig. 3.1.1-23 より Ln 抽出の傾向は、DODDA と同じく、軽 Ln に高い分配比を示し、原子番号とともに分配比は減少する傾向にあった。なお、 その分配比は DOODA と比較するとやや低いが、特に軽 Ln 相互分離比は高いと思われる。これら データを Table 3.1.1-11 にまとめた。Table 3.1.1-11 より、NTA アミドの La 分配比は DOODA のそれの 1/4.5 程度であり、これが Lu になると約 1/20 になる。Ln 分配比はさほど高いとは言 えないが、Ln 相互分離性は優れているようだ。同じ表に相互分離比を示している。重要なところは高レベル廃液に含まれる La/Nd 及び La/Gd 比である。これらを比較するといずれも DODDAの結果より4~5倍高い。このことは NTA アミドが DOODA に取って代わる可能性を秘めている。水溶性の NTA アミドを開発し、DGA-NTA アミドの系で Am/Cm 分離比を詳細に検討することは興味深い。

Fig. 3.1.1-24 に NTA アミド及び DOODA (C8) による Ln 抽出の抽出剤濃度依存性を示した。NTA アミド濃度増加とともに Ln 分配比は増加する傾向にある。Log *D*-log[NTAamide]の図中のプロッ トは直線関係を示し、その直線の傾きは反応に関わる NTA アミド分子数に相当する。直線解析を 行った結果、La, Nd, Gd の傾きはそれぞれ 1.1±0.1, 0.99±0.05, 0.73±0.25 であった。このこ とは抽出反応に NTA アミドは1分子のみ関与していることを示す。参考まで、DOODA は2分子抽 出反応に関与している。NTA アミドは金属と反応するアミド基が3基含まれ、加えて骨格中央の 窒素も反応に加わる可能性がある。このような比較的かさ高い構造故に1分子のみの関与になっ たと推測される。抽出剤の反応分子数が少ないことは抽出分配比の減少に影響し、そして相互分 離性の高さにも影響したと思われる。

⑥ DGA 化合物との性能比較

DOODA, DGA 化合物について、(1) 分解温度、(2) 密度、(3) 粘性、(4) 抽出容量、(5) 第三相発生、(6) 耐放射線性、(7) 酸安定性、(8) 金属抽出、等の物性比較を試みた。結果 を Table 3.1.1-12 に記す。表より、大きな差が出たものは、(3) 粘性、(4) 抽出容量、(5) 第三相発生、(8) 金属抽出、の項目についてである。粘性は DOODA の方が低く、ミキサセトラ 運転にも向いているといえるが、抽出溶媒には希釈剤(ドデカン)を含んでおり、個々の抽出剤 による差は大きな問題とならない。それ以外では、特に抽出容量(同条件で DOODA: 43.8 mM に 対し、TODGA: 12.2 mM) で大きな差が現れた。高い金属抽出能力を持つと第三相を生成しやすく なる。その結果として抽出容量が減少し、DGA 化合物はその長所、短所がともに現れたことにな る。これを補うためには、疎水性が高く、ドデカン相でも非常に安定な化合物に改良するか、希 釈剤の極性を上げる必要がある。例えば、TBP やモノアミドを添加する方法である。工業利用の 観点からは抽出剤や抽出溶媒の改良を施す必要のない DOODA が優れている。一方、DOODA より多 様な金属を効率よく抽出できる DGA に汎用性があると言える。

(4) まとめ

以上のことから、本開発項目に関する結果を次のようにまとめる。

① DOODA 合成法

マイナーアクチノイド用抽出剤、ジオキサオクタンジアミド(DOODA)、を2種得た。DOODA(C8) と DOODA(C12)である。これらはドデカンに非常によく溶け、プロセス用の抽出溶媒として利用 できることを確認した。 DOODA の物性測定

抽出溶媒の密度については相の逆転になるほど高い密度の値は得られず、一方粘性については 乾燥 TBP の値より低く、ドデカンの値に近い。TODGA の結果と比較すると、密度、粘性において DOODA と DGA では大きな差はない。

DOODA (C8) の発火点は 365℃と評価された。この結果を希釈剤のドデカンのそれ(203.9℃) と比較すると、DOODA の発火点はかなり高く安全性を担保できる。加えて、TBP の引火点、発火 点、分解温度はそれぞれ、145.6,410,289℃と報告される。このデータから DOODA はその TBP よりやや低い発火点を持つことが分かった。しかし、希釈剤のドデカンよりかなり高い発火点を 持っているということで、熱的安定性に問題はないことが理解された。

熱分析を行った化合物は DOODA 4種である。このような有機物の熱分析を行った結果である が、固体試料である DOODA(C12)と DOODA(ジメチルジフェニル)の融解熱の測定は比較的簡単で あるが、気化熱測定は分解反応熱の発生により困難であることが分かった。分解反応は分子量が 増えれば複雑になり、複数の反応が起こる。これは分解生成物がさらに分解し反応が進むためと 考えられる。DOODA(C8)の結果は発火点試験結果と突き合わせることができる。発火点は 365℃ であり、分解温度(245.9,341.5℃)より高いことが分かる。このことは、分解反応が始まって も発火に至らないので安全性は高いと考えることができる。

③ 溶媒抽出実験

アクチノイド抽出に関して、分配比は硝酸濃度に対して指数関数的に増加し、U, Pu, Am は 3 M 硝酸溶液から 0.2 M 以上の DOODA 濃度で分配比 10 程度かそれ以上の値が確認される。アクチノ イド原子価の抽出されやすさの序列は次の通りであった、An(IV) > An(VI) ~ An(III) > An(V)。

アクチノイド以外の元素については Tc, ランタイノイド (Ln)の分配比が高い。TODGA で高い 分配比を示す Zr (IV)の分配比はかなり低い。軽 Ln の分配比は重 Ln より高く、これは DGA での それと違う傾向を示した。

DOODA により、硝酸の抽出は HNO₃: DOODA=1:1 で反応が進むと考えられる。また、DOODA (C8), (C12), TODGA で酸の抽出量はあまり変わらないことがわかった。

DOODA (C8) (0.1 M の条件) では第三相生成を起こすが DOODA (C12) はそれが見られない、及び DOODA (C8) より DOODA (C12) の方が高い抽出容量を持つ。第三相生成のしやすさの違いから TODGA と DOODA (C8) では、DOODA の最大抽出量が高い。一方、Nd 分配比の違いから TDdDGA と DOODA (C12) では TDdDGA の最大抽出量が高い。高い Nd 分配比のため DGA 化合物はかなり第三相を生成しやす いが、DOODA はそれが少ない。

測定した MA, Ln いずれも Nd 濃度とともに分配比減少の傾向を示した。分配比が Nd 濃度に依存して比較的大きく減少したのは La, Am 等である。共存する金属があり、それがよく抽出される場合分配比は変動することが明らかとなり、プロセス計算の際に留意する結果が得られた。

④ 模擬廃液を用いる抽出

2,3M HNO₃溶液中に10種金属を含む模擬廃液を調整し、0.1,0.2M DOODA/ドデカン抽出溶媒 を用いて抽出実験を行った。 各元素の分配比は酸濃度、抽出剤濃度が上がるに従って高くなっ た。3M HNO₃-0.2M DOODA/ドデカンの条件が最も高い。目的元素のひとつである Nd 分配比はその 条件(0.2M DOODA/ドデカン,3M HNO₃)で4.77を示し、抽出するのに十分高いことを確認した。 抽出後有機溶媒の目視確認から、Pd 由来の赤褐色を呈してクリアーな溶液であることを確認で きた。密度、粘性ともに抽出後有機相のデータに問題がないことを確認した。

⑤ 新抽出剤試験

今回新たに開発した抽出剤について Ln 分配比測定を行った。対象の化合物は疎水性フラン化 合物、オキサペンタンジアミド、クエン酸アミドと NTA アミドである。この中で、疎水性フラン 化合物、オキサペンタンジアミドの抽出性能は著しく低いことを確認した。クエン酸アミドはド デカンに溶解しないのでニトロベンゼンを用いて抽出実験を行ったが、NTA アミドはドデカンに 可溶なので、ドデカン系でも実施した。NTA アミドの結果は比較的高い Ln 分配比及び相互分離 比を示した。DOODA と比較すると Ln 分配比はやや低いが相互分離比はかなり高い。従って、Am/Cm 分離に利用できる可能性を持つ。NTA アミドによる Ln 抽出の抽出剤濃度依存性の結果から、NTA アミドは1分子のみ抽出反応に関与していることを示す。抽出剤の反応分子数が少ないことは抽 出分配比の減少に影響し、そして相互分離性の高さにも影響したと思われる。

⑥ DGA 化合物との性能比較

DODDA と DGA 化合物の物性比較を行った。その結果、大きな差が出たものは、粘性、抽出容量、 第三相発生、金属抽出能力、の項目についてである。粘性は DODDA の方が低いが、抽出溶媒は希 釈剤(ドデカン)を含むため、個々の抽出剤による差は大きな問題とならない。抽出容量、第三 相発生、金属抽出能力はそれぞれ密接に関わっている。高い金属抽出能力を持つと第三相を生成 しやすくなる。その結果として抽出容量が減少することになる。DGA 化合物はその長所、短所が ともに現れたことになる。これを補うためには、ドデカン相でも非常に安定な化合物に改良する か、希釈剤の極性を上げる必要がある。以上の結果より、DGA の場合、1 段の金属抽出量の少な い条件を設定する必要があり、DODDA の場合、分配比が低い故に抽出段数の多い工程を組む必要 がある。

参考文献

- [1] G. Modolo, H. Asp, C. Schreinemachers, H. Vijgen, "Development of a TODGA based Process for Partitioning of Actinides from a PUREX Raffinate Part I: Batch Extraction Optimization Studies and Stability Tests" Solvent Extr. Ion Exch., 25, pp. 703-721 (2007).
- [2] G. Modolo, H. Asp, C. Schreinemachers, H. Vijgen, "Recovery of actinides and lanthanides from high-level liquid waste by extraction chromatography using TODGA+TBP impregnated resins" Radiochim. Acta, 95, 391 (2007).
- [3] 文部科学省原子力システム研究開発事業「新規抽出剤・吸着剤による TRU・FP 分離の要素技術開発 平成 21 年度成果報告書」(2009).
- [4] Y. Sasaki, Y. Morita, Y. Kitatsuji, T. Kimura, "Extraction of Actinides and Fission

Products by the New Ligand, *N*, *N*, *N'*, *N'*-Tetraoctyl-3, 6-dioxaoctanediamide" Chem. Lett 38, 630 (2009).

- [5] 有機合成化学協会編、「溶剤ポケットブック」、オーム社(1997).
- [6] Silverstein, Bassler, Morrill (荒木、益子、山本訳)、「有機化合物のスペクトルによる
 同定法 第5版」、東京化学同人(1992).
- [7] Y. Sasaki, Y. Sugo, S. Suzuki and T. Kimura, "A method for the determination of extraction capacity and its application to N, N, N', N'-tetraalkylderivatives of diglycolamide-monoamide/n-dodecane media" Anal. Chim. Acta 543, 31 (2005).
- [8] 湿式分離プロセス化学研究グループ、「再処理プロセス・化学ハンドブック第2版」、 JAEA-Review 2008-037 (2008).
- [9] T. Yaita, A.W. Herlinger, P. Thiyagarajan, M.P. Jensen, "Influence of Extractant Aggregation on the Extraction of Trivalent f – Element Cations by a Tetraalkyldiglycolamide" Solvent Extr. Ion Exch., 22, 533 (2004).
- [10] G. R. Choppin, "Separation Processes for Actinide Elements" Sep. Sci. Tech., 19, 911 (1984).
- [11] Y. Sasaki, Y. Sugo, S. Suzuki, S. Tachimori, "THE NOVEL EXTRACTANTS, DIGLYCOLAMIDES, FOR THE EXTRACTION OF LANTHANIDES AND ACTINIDES IN HNO₃-n-DODECANE SYSTEM" Solvent Extr. Ion Exch., 19, 91 (2001).
- [12] Z.-X. Zhu, Y. Sasaki, H. Suzuki, S. Suzuki and T. Kimura, "Cumulative study on solvent extraction of elements by N, N, N', N'-tetraoctyl-3-oxapentanediamide (TODGA) from nitric acid into n-dodecane" Anal. Chim. Acta 527, 163 (2004).

元素濃度		(mM)
	2M HNO ₃	3M HNO ₃
Cs	9.37	14.1
Sr	1.64	2.47
Мо	6.58	9.87
Nd	21.4	32.0
Ru	9.84	14.8
Rh	2.93	4.4
Zr	9.61	14.4
Pd	7.73	11.6
Ва	3.92	5.89
Те	1.65	2.48

Table 3.1.1-2 DOODA 物性值(密度、粘度)

	DOODA (C8)	DOODA(C12)
密度	0.756 g/ml (0.1M/ドデカン) 0.7715 (0.2M/ドデカン) 1.00 (100 %)	0.7723 g/ml (0.1M/ ドデカン) 0.7883 (0.2M/ ドデカン) -
粘性	1.55 mPa*s (0.1M/ドデカン) 1.59 (0.2M/ドデカン)	1.49 mPa*s (0.1M/ドデカン)* 1.67 (0.2M/ドデカン)

DOODA (C12)は室温で固体 *: 温度、室温

試験名	発火点測定試験
試験実施日	平成 23年 9月6~9日
発火点測定装置	ASTM式発火点測定装置
試験物品名	ジオキサオクタンジアミド(DOODA)
試験条件	温度(26℃) 湿度(50%)気圧(947.8№)
最低発火温度	365℃
試料量	2 0 0 µl
備考	H ₂ C ^{-CH₂} H ₂ C ^{-O} O ^{-CH₂} H ₂ C ^O O ^{-C} N ^C ₈ H ₁₇ C ₈ H ₁₇ ^C O ^C S ₈ H ₁₇ C ₈ H ₁₇ ^C DOODA構造

Table 3.1.1-3 DOODA(C8)発火点測定結果

Metal	Slope	Metal	Slope
Ca(II)	1.94 <u>+</u> 0.02	Sc(III)	1.46 <u>+</u> 0.05
Mn(VII)	1.75 <u>+</u> 0.02	Sr(II)	1.54 <u>+</u> 0.02
Y(III)	1.92 <u>+</u> 0.04	Mo(VI)	0.73 <u>+</u> 0.07
Tc(VII)	1.29 <u>+</u> 0.07	Cd(II)	1.88 <u>+</u> 0.3
Ba(II)	1.69 <u>+</u> 0.03	La(III)	2.02 <u>+</u> 0.07
Nd(III)	2.2 <u>+</u> 0.1	Eu(III)	2.08 <u>+</u> 0.09
W(VI)	1.59 <u>+</u> 0.05	Au(III)	0.98 <u>+</u> 0.1
Hg(II)	1.12 <u>+</u> 0.02	Pb(II)	1.65 <u>+</u> 0.01
Bi(III)	2.7 <u>+</u> 0.2	U(VI)	1.7 <u>+</u> 0.1
Np(V)	1.5 <u>+</u> 0.2	Pu(IV)	1.8 <u>+</u> 0.08
Am(III)	2.3 <u>+</u> 0.1		

Table 3.1.1-4 DOODA による抽出データ (log D-log[DOODA]プロット)の傾き

Table 3.1.1-5 Fig. 3.1.1-17, 18から得られた DOODA(C8, 12)の抽出容量

抽出溶媒	抽出最大値	第三相生成の有無
0.1M DOODA(C8	3) 18.4 mM	有
0.2M DOODA(C8	3) 43.8	無
0.3M DOODA(C8	8) 83.1	無
0.1M DOODA(C1	2) 25 mM	無
0.2M DOODA(C1	2) 58.2	無
0.3M DOODA(C1	2) 87.1	無

Table 3.1.1-6 DGA 化合物の抽出容量(参考値)

抽出溶媒	抽出容量	第三相生成の有無
0.1MTODGA	6.4 mM	有
0.2M TODGA	12.2	有
0.3M TODGA	31.4	有
0.1M TDdDGA	32.5 mM	無

分配比 0.5M H 0.1M D	; (2M HNO ₃ + ₂ O ₂ , 00DA-C12)	分配比 0.5M H 0.1M D	C(3M HNO ₃ + H ₂ O ₂ , DOODA-C12)	分配出 0.5M H 0.2M D	C (2M HNO ₃ + 1 ₂ O ₂ , DOODA-C12)	分配比 0.5M H 0.2M D	C (3M HNO ₃ + I ₂ O ₂ , OOODA-C12)
Sr	0.219	Sr	0.126	Sr	0.434	Sr	0.646
Zr	0.423	Zr	0.471	Zr	< 0.001	Zr	< 0.001
Мо	0.229	Мо	0.211	Мо	0.517	Мо	0.541
Ru	0.267	Ru	0.226	Ru	0.277	Ru	0.365
Rh	0.12	Rh	0.008	Rh	0.106	Rh	0.056
Pd	0.426	Pd	0.373	Pd	1.005	Pd	0.79
Те	0.135	Те	0.048	Те	0.057	Те	0.051
Cs	0.104	Cs	0.018	Cs	0.087	Cs	0.200
Ва	0.311	Ва	0.245	Ва	0.795	Ва	1.052
Nd	0.574	Nd	1.124	Nd	1.91	Nd	4.772

Table 3.1.1-7 模擬廃液を用いた溶媒抽出結果

Table 3.1.1-8 模擬廃液を抽出した場合の抽出溶媒の密度、粘性測定結果

-			
		密度(g/ml)	粘性(mPa•S)
	0.1M DOODA(C12)(抽出前)	0.772	1.49
	0.2M DOODA(C12)(抽出前)	0.788	1.67
	0.1M DOODA(C12)/ドデカン-2M HNO ₃ (抽出後)	0.771	1.57
	0.1M DOODA(C12)/ドデカン-3M HNO ₃ (抽出後)	0.785	2.11
	0.2M DOODA(C12)/ドデカン-2M HNO ₃ (抽出後)	0.796	2.99
	0.2M DOODA(C12)/ドデカン-3M HNO ₃ (抽出後)	0.801	3.34

抽出溶媒名	密度/ g/ml	粘度/ mPa•S
0.1M TODGA/ <i>n</i> -ドデカン	0.762	1.84
0.1M TODGA+1M DHOA / <i>n</i> -ドデカン	0.803	3.49
0.1M TODGA+1M DHOA+10mM Nd/ <i>n</i> -ドデカン	0.811	-
0.1M TODGA+1M DHOA+30mM Nd/ <i>n</i> -ドデカン	0.82	4.23
0.1M TDdDGA/n-ドデカン	0.766	1.96
0.1M TDdDGA+10mM Nd/n-ドデカン	0.776	-
0.1M TDdDGA+30mM Nd/n-ドデカン	0.776	2.00

Table 3.1.1-9 高濃度 Nd を含む DGA 抽出溶媒の密度、粘性測定結果

Table 3.1.1-10 オキサペンタンジアミドによる抽出結果

元素名			分配比(vs.1M HNO ₂)
-	クロロホルム	1-オクタノール	
Am	0.5M		< 0.001
		0.1M	< 0.001
U	0.5M		0.006
		0.1M	0.0143
Th	0.5M		< 0.001
		0.05M	0.002
		0.1M	0.012

オキサペンタンジアミドはドデカン、ニトロベンゼン、ジクロロエタンに不溶、オクタノールにも0.1M以上溶解しない。

Table 3.1.1-11 NTA アミドと DOODA(C8)抽出分離性能の比較

	D			Separation Factors			
	La	Nd	Gd	Lu	La/Nd	La/Gd	La/Lu
NTAamide	3.18	0.574	0.141	0.044	5.54	22.6	72.3
DOODA(C8)	14.3	14.2	2.89	0.825	1.01	4.95	17.3

条件:水相; 3M HNO₃, 有機相: 0.2M アミド/n-ドデカン

Table 3.1.1-12 DOODA, DGA 化合物の物性比較

	TODGA	DOODA(C8)
分解温度 密度 粘性 抽出容量	276.4-349.5°C 0.92 g/ml 1.84 mPa*s 12.2mM(3M HNO ₃)	258.5-347.4°C 0.922 g/ml 1.55 mPa*s 43.8mM (3M HNO ₃)
第三相発生 耐放射線性 酸安定性 金属抽出	有 ー ー Ln, Zr分配比が高い 第三相を生成しやすい要因	無 ー ー 金属分配比は低い傾向 Ba分配比はDGAより高い

ー:プロセス利用に差はなし、 抽出容量については0.2M 抽出剤/ドデカン溶媒条件



Fig. 3.1.1-1 DOODA の構造



Fig. 3.1.1-2 使用した新抽出剤構造 (クエン酸アミド、及び NTA アミド)



Fig. 3.1.1-3 合成した DOODA(C8)の LC-MS スペクトル



Fig. 3.1.1-4 合成した DOODA(C8)の IR スペクトル



Fig. 3.1.1-5 合成した DOODA(C8)の NMR スペクトル



Fig. 3.1.1-6 熱分析を実施した試料(4種)



DOODA(C2)熱分析測定

曲線	特徵	予想される反応
TG	207.5℃から徐々に重量 減少、272.1℃で重量が ほぼー定になる。試料の 96%以上が揮散している。	この温度範囲(207.5-272.1℃)で 分解、ガス化。
DTA	232.6℃と264.9℃に発熱 ピークがみられる。	この温度で酸化・分解しており、 分解反応は二段階である。

TEMP 電気炉内(試料)の温度を示す。

DOODA(C2)熱分析解析

Fig. 3.1.1-7 DOODA(C2)熱分析測定結果及び考察


DOODA(C8)熱分析測定

曲線	特 徴	予想される反応
TG	258.5℃より低温で重量 が減少し始め、347.7℃ で重量が一定になる。 試料の94%程度が揮散 する。	この温度範囲(258.5-347.7℃)で 分解、ガス化。
DTA	245.9℃に小さな発熱ピーク、 341.5℃にやや大きな発熱 ピークがみられる。	この温度範囲で酸化分解しており 二段階の反応である。
TEMP	電気炉内(試料)の温度を示	す。

DOODA(C8)熱分析解析

Fig. 3.1.1-8 DOODA(C8)熱分析測定結果及び考察



DOODA(C12)熱分析測定

曲線	特徵	予想される反応
TG	283.0℃より低温で重量 が減少し始め、386.9℃ で重量がほぼ一定になる。 試料の93%程度が揮散、 7%程度が分解せずに残る。	この温度範囲(283-386.9℃)で 分解、ガス化
DTA	26.7℃で吸熱ピーク 266.8℃で小さな発熱ピーク、 368.4℃と395.3℃で大きな 発熱ピーク。	26.7℃付近で試料が融解。 266.8℃付近で酸化分解 三段階(266.8, 268.4, 395.3℃) の分解反応
		L

TEMP 電気炉内(試料)の温度を示す。

DOODA(C12)熱分析解析

Fig. 3.1.1-9 DOODA(C12)熱分析測定結果及び考察



DOODA(ジメチルジフェニル)熱分析測定

曲線	特徵	予想される反応
TG	298.8-345.9℃で重量減少 試料の98%以上が揮散 している。	この温度範囲(298.8-345.9℃) でガス化。
DTA	63.5℃で吸熱ピーク 349.8℃で小さな発熱ピーク 試料のほとんどが揮散。	63.5℃付近で試料が融解。 349.8℃付近で酸化分解なく 揮散している。
TEMP	電気炉内(試料)の温度を示す	す。

DOODA(ジメチルジフェニル)熱分析解析

Fig. 3.1.1-10 DOODA(ジメチルジフェニル)熱分析測定結果及び考察







Fig. 3.1.1-12 DOODA(C8)による金属抽出の DOODA 濃度依存(1)



Fig. 3.1.1-13 DOODA(C8)による金属抽出の DOODA 濃度依存(2) (a): Sc, Y, La, Nd, Eu, Bi, (b): Mo, W, Pd, Tc, Re, Au



Fig. 3.1.1-14 DOODA によるランタノイド抽出と原子番号との関係 ((a):DOODA(C8), (b):DOODA(C12))



Fig. 3.1.1-15 DOODA による硝酸抽出の硝酸濃度依存 ((a): DOODA(C8), (b):DOODA(C12))



Fig. 3.1.1-16 DOODA による硝酸抽出の DOODA 濃度依存



Fig. 3.1.1-17 0.1M DOODA(C8, C12)の抽出容量測定結果



Fig. 3.1.1-18 0.1-0.3M DOODA(C8, C12)の抽出容量測定結果 (a): DOODA(C8), (b): DOODA(C12)



Fig. 3.1.1-19 多量 Nd を含む Ln, MA の分配比測定結果 (DOODA 抽出系) (a): La, Gd, Lu, (b): Am, Cm

模擬廃液



模擬廃液と抽出溶媒(抽出前)



2M HNO₃ 3M HNO₃

 2M HNO3
 3M HNO3
 2M HNO3
 3M HNO3

 0.1M DOODA(C12)
 0.1M DOODA(C12)
 0.2M DOODA(C12)
 0.2M DOODA(C12)

模擬廃液と抽出溶媒(抽出後)



2M HNO₃ 3M HNO₃ 2M HNO3 3M HNO₃ 0.1M DOODA(C12) 0.1M DOODA(C12) 0.2M DOODA(C12) 0.2M DOODA(C12)

Fig. 3.1.1-20 模擬廃液を用いる抽出実験の様子



Fig. 3.1.1-21 フラン化合物、NTAアミド、DOODA, TODGA 抽出性能比較



Fig. 3.1.1-22 クエン酸アミド、NTA アミドによる Ln 抽出結果
 水相: 3M HNO₃、有機相:抽出剤/ニトロベンゼン



Fig. 3.1.1-23 NTA アミド及び DOODA による Ln 抽出結果



Fig. 3.1.1-24 NTA アミド(a) 及び DOODA(C8)(b) による Ln 抽出の抽出剤濃度依存性

3.2 Am/Cm/Ln 相互分離技術開発

3.2.1 Ln 錯体の基礎特性評価

DOODA 及びジグリコールアミド(DGA)と Ln(III)との錯形成能力を把握するため、親水性及 び疎水性各化合物を配位子とする Ln(III)錯体の分光学的研究を実施した。

3.2.1-1 配位子の構造解析

(1) 目的

DOODA や DGA 等の配位子(L) と Ln(III) との錯形成能力を把握するために、Ln(III)-L 錯 体の構造を知ることは重要なことの一つである。そこで、親水性及び疎水性の DOODA や DGA 等 を配位子とする Ln(III) 錯体を合成し、それらの単結晶構造解析を行うことにした。より正確 な知見を得るため、錯形成していない配位子のみの構造情報と比較することは必要不可欠であ る。そこで、Ln(III)-L 錯体の構造解析の初期検討として、常温で固体として得られた配位子 (TMDGA, DMDPDGA) の単結晶 X線回折パターンを測定し、配位子の構造解析を実施した。

(2) 試験方法

配位子のうち、常温で固体の TMDGA と DMDPDGA について、クロロホルムでまず溶解し、室 温で放置し、徐々に溶媒を蒸発、結晶を析出させた(再結晶)。このようにして得られた結晶を 用いて、単結晶 X 線構造解析を行った。回折パターンの収集は、グラスファイバー上に接着さ せた試料を、試料吹付低温装置で $-100 \,^{\circ}$ に冷却しながら、X 線源に新しく交換した X 線管球 Mo-K α (λ =0.71075 Å)を使用して、イメージングプレート自動単結晶 X 線構造解析装置 Rigaku RAXIS Rapid で行った。吸収補正[1,2]した後、ソフトウェア CrystalStructure[3] を使用し、 次のように構造解析を行った。直接法[4,5]で初期構造を決定し、完全マトリックス法による最 小二乗法を用いて構造の精密化を行った。非水素原子(水素原子以外の原子)は異方性温度因子 を適用して精密化した。水素原子は D 合成により位置を決定し、等方性温度因子を適用した。

(3) 結果と考察

TMDGA 及び DMDPDGA 分子内の主な結合距離及び結合角を Table 3.2.1-1 に示す。また、TMDGA と DMDPDGA の ORTEP 図及び結晶構造をそれぞれ Fig. 3.2.1-1 及び Fig. 3.2.1-2 に示す。 なお、ORTEP 図とは分子モデルの一つで、楕円体の中心が原子の座標を、楕円体の大きさが熱振動の大きさを、棒または線が結合を表している。

TMDGA の結晶は1水和物であり、水分子の水素(0(4))は TMDGA 1分子のカルボニル酸素2 つ(0(2),0(3))と水素結合を形成し(Fig. 3.2.1-1(a)の破線)、八員環を作っていることが わかった。このことから、TMDGA が親水性であることが支持された。また、常温で液体の TEDGA や TODGA よりも分子量が小さいにも関わらず TMDGA が常温で固体なのは、水素結合が関与し ているためと考えられる。さらに、カルボニル酸素は同じ方向を向いており、TMDGA を構成す る全非水素原子及び水分子は同一平面上(格子の鏡映面上)にあることがわかった。

一方、結晶中における DMDPDGA 分子は、カルボニル酸素(0(2),0(3)) が反対の方向に向いた捻じれた構造をしており、DMDPDGA を構成している非水素原子は同一平面上になかった(Fig.

3.2.1-2 (a), (b))。これは、van der Waals 力がより強くなるように、分子の表面積がより大 きくなるコンフォメーションになった結果によるものと考えられる。また、Table 3.2.1-1 に 示すように、DMDPDGA のエーテル酸素 0(1) が関わる結合角 C-O-C, O-C-C の値が TMDGA のそ れらと比較すると僅かに大きいが、これは上述の捻じれの影響によるものと考えられる。なお、 フェニル基間における π - π スタッキング (芳香環が持つ π 電子同士が相互作用し、芳香環 の間が接近(約 3.6Å 以内)して積み重なるように配置されること) は見られなかった。また、 このことから、上記に示した TMDGA のカルボニル酸素が同じ方向を向いているのは、水分子と の水素結合の影響によるものと考えられる。

(4) まとめ

配位子のうち、常温で固体の TMDGA と DMDPDGA について、クロロホルムで再結晶を行った 後、単結晶 X 線構造解析を行った。その結果、TMDGA の結晶は1 水和物であり、水分子は TMDGA のカルボニル酸素と水素結合を成し、八員環を作っていることがわかり、TMDGA が親水性であ ることが支持された。常温で液体の TEDGA や TODGA よりも分子量が小さいにも関わらず TMDGA が常温で固体なのは、水素結合の関与のためと考えられる。また、水分子及び TMDGA を 構成している非水素原子は同一平面上にあることがわかった。一方、結晶中の DMDPDGA 分子は 捻じれており、DMDPDGA を構成している非水素原子は同一平面上にないことが明らかになった。

3.2.1-2 Ln(III) 錯体の合成

(1) 目的

DOODA 及び DGA と Ln(III) との錯体の構造を明らかにするため、親水性及び疎水性各化合物を配位子(L)とする Ln(III)-L 錯体の合成を実施した。得られた単結晶を用いて X 線構造解析を実施、錯体の構造情報を取得し、「配位子の構造解析」で得た結果との比較を行った。

(2) 試験方法

1) Ln(III)-TEDGA

方法 1-1: $Ln(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ (約 0.5 mmol) と TEDGA(約 0.5 ~ 1 mmol) をメタノール 2 ml に溶かしたものを小さいサンプル瓶に採り、これをジエチルエーテルの入った少し大きめのサンプル瓶に入れて密閉し、蒸気拡散法によりジエチルエーテルと接触させた。

方法 1-2: Ln (NO₃)₃·nH₂O (約 0.5 mmol) と TEDGA (約 1.5 mmol) を水 2 ml に溶かした溶液 を加熱濃縮させ、溶液の表面に結晶が膜のように析出したら加熱を止め、自然冷却させること で単結晶調製を試みた。

2) Ln(III) - DOODA(C2)

方法 2-1: D00DA(C2)(約 3 mmol)を酢酸エチル 15 ml に溶かし、これに Ln(N0₃)₃·nH₂O(約 1 mmol)を酢酸エチル 15 ml に溶かしたものを撹拌しながら滴下した後、85 ~ 90 °C で 1 時間 半程還流した。その結果、オイル状の沈殿物が得られた。酢酸エチルを除去し、オイル状の沈 殿物を温酢酸エチルで 3 回洗浄し、70 ~ 80 °C で真空乾燥して固形物を得た。その固形物を P_2O_5 により一晩乾燥させ、得られた固体 0.05 mmol 程度を少量のメタノールに溶かし、ジエ チルエーテルを蒸気拡散法で接触させて単結晶調製を試みた。

3) Ln(III)-TODGA

Ln (NO₃)₃·nH₂O (約 2 mmol) を約 3 M 硝酸 10 ml に溶かし、これと TODGA (約 1 mmol) を疎 水性有機溶媒(ヘキサンまたはクロロホルム) 10 ml に溶かしたものを分液ロート中で接触させ た。有機相を採り、大気中・室温にて開放状態で静置させ、溶媒を徐々に蒸発させることで結 晶調製を試みた。また、Ln (III) - DOODA (C2) の方法 2-1 と同様の方法でも錯体合成及び単結晶 調製を試みた。

4) Ln(III)-D00DA(C8)

Ln(III)-D00DA(C2)の方法 2-1 と同様の方法で錯体合成及び単結晶調製を試みた。

(3) 結果と考察

1) Ln-TMDGA

La(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Dy(III), Tb(III), Ho(III) の結晶作成を試みた。 その結果、Pr(III), Nd(III), Sm(III) の結晶が得られた。Pr(III), Nd(III) の結晶は室温 で得られ、Sm(III) は冷蔵庫で冷却することで得ることができた。Ln(III)-TMDGA 錯体の収率 (Ln 基準)は Pr(III), Nd(III) 共に 40 % 程度であった (Sm(III) の結晶は少量しか得られ なかったため収率を出していない)。なお、Pr(III), Ho(III) で、方法 1-1 による結晶作成を 溶媒にメタノールを用いて試みたが、粘性のオイル状物質が得られただけで、結晶は得られな かった。

2) Ln-TEDGA

Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er で結晶調製を試み、Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu で は Ln : TEDGA = 1 : 2 の条件で、Ln = Gd では Ln : TEDGA = 1 : 1.5 の条件で構造解析を 行うのに十分な質の単結晶が得られた。なお、外観上の判断であるが、Eu(III), Gd(III) 錯 体の結晶は他と比べて析出が遅かった(Gd(III) に関しては、使用した TEDGA の比率を少なく したこともある)。収率(Ln(III) 基準)は、凡そ 60 ~ 70 % 前後であった。Ln = Dy, Ho, Er では、Ln : TEDGA = 1 : 2 の条件では結晶は生成しなかったが、Ln : TEDGA = 1 : 1 で構造 解析には不向きな質ではあるが結晶(どのような錯体かは不明)が析出した。また、試験した全 Ln(III) に関して、Ln : TEDGA = 1 : 3 の条件では結晶が析出しにくいことがわかった。

合成法 1-1 により、Ln = Ce, Tb に関して結晶調製を試みた。その結果、Ln = Ce ではLn: TEDGA = 1:2 の条件で構造解析を行うのに十分な質の単結晶が得られた。収率は Ce(III) 基 準で 88 % であった。一方、Ln = Tb では、Ln: TEDGA = 1:2 の条件では結晶は生成しな かった。

Ln = Dy, Ho, Er に関して、 合成法 1-1 の Ln : TEDGA = 1 : 2 の条件では結晶が得られ ず、Ln : TEDGA = 1 : 1 の条件で構造解析には不向きな質(故にどのような錯体かは不明)で はあるが、結晶が析出することが示された。そこで、Er 以降の重 Ln も同様の結果になると 予想されたことから、新たな合成法 1-2 により、重 Ln の TEDGA 錯体の合成を試みた。その 結果、Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu で、構造解析を行うのに十分な質の単結晶が得られ た。収率(Ln(III) 基準)は 16 ~ 42 % で、加熱濃縮の程度でかなり変動した(元々小スケー ルで合成しているためか、冷却の際に結露した水滴に完全に溶解する場合もあった)。一方、 Ln = La では、合成法 1-2 で結晶は析出しなかった。

3) Ln-D00DA (C2)

Ln(III)-DOODA(C2) 系では、Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Er で結晶調製を試み、Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Er で約 70 % の収率(Ln(III) 基準)で固体が得られ、再結晶により構造解 析に適した結晶が得られた。得られた結晶は吸湿性を持ち、特に La(III) 錯体の結晶は強い 吸湿性を示した。また、Ln(III) の種類により異なる組成の錯体が得られた。

Ln(III)-DOODA 系について、合成法 2-1 により、Ln = Ce, Pr, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu の 結晶調製を試み、Ln = Ce, Ho, Yb の構造解析に成功した。収率(Ln(III) 基準)は 40 ~ 60 % 程度であった。また、合成法 2-1 により Ln = Dy, Lu の結晶が得られ、構造解析に成功した。 なお、Ln = Pr, Tb に関しては良質な単結晶は得られなかった。

4) Ln-TODGA

Pr(III), Ho(III)の結晶調製を、方法 1-1 で溶媒にアセトニトリルとクロロホルムを用いて試みた。しかし、粘性のオイル状物質が得られただけで、結晶は得られていない。

また、Pr(III) について、方法 2-1 による結晶作成を試みた。撹拌前は、TODGA は水に混和 せず、上層: TODGA,下層:水の二層に分離していた。撹拌及び遠心分離後は、オイル状物 質の層が水層と分離しており、Pr(III) はオイル状物質層に移行していた。このことから、 TODGA 自体が Ln(III) に対する溶媒として作用する可能性がある。

次に分液ロートを用いて、硝酸水溶液系から TODGA を含む疎水性有機溶媒に Ln(III) を抽 出させることで、Ln(III) と TODGA を有機溶媒中で反応させて錯体の結晶をつくることを試 みた。TODGA 自体が Ln(III) の溶媒として作用している可能性が示唆されたため、過剰の TODGA が残らないように、接触させる硝酸水溶液系に溶かす Ln(III) を過剰にして試験を行 った。Ln(III) には Pr(III) を用いた。その結果、有機溶媒にヘキサンを用いた場合は、分 液ロートを少し振っただけで水相と有機相(ヘキサン)とは異なる粘性の高い第 3 相が生成し た。また、有機溶媒にクロロホルムを用いた場合は、第 3 相が生成することは無かったが、抽 出操作後の有機相からクロロホルムを除去した結果、粘性のオイル状物質が得られただけで、 結晶は得られなかった。得られた粘性のオイル状物質は、有機溶媒にヘキサンを用いた場合に 生じた第 3 相と同じものと考えられる。

5) Ln-DMDPDGA

Pr(III), Ho(III)の結晶調製を、方法 1-1 で溶媒にアセトニトリルとクロロホルムを用いて試みた。しかし、粘性のオイル状物質が得られただけで、結晶は得られなかった。

6) Ln-D00DA(C8)

Ln(III)-DOODA(C2) 錯体と同様の方法で、DOODA(C8) が配位した Nd(III) 錯体の結晶調製 を試みた。その結果、粗結晶は得られたが、再結晶による精製は出来なかった。Ln(III)-TODGA 錯体の結晶も生成し難いことから、アミド窒素に長鎖を持つ配位子が配位した錯体の結晶は生 成し難いことがわかる。これは、アミド窒素から枝分かれした長鎖アルキル基が、錯体の規則 的配列の立体障害になっているためと考えられる。

(4) まとめ

配位子に TMDGA を用いて Ln(III) (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Dy, Tb, Ho) 錯体の合成を行っ た。その結果、Ln(III) の硝酸塩と TMDGA のメタノール溶液にジエチルエーテルを蒸気拡散 で接触させる方法により、Pr(III), Nd(III), Sm(III) で結晶が得られた。Ln(III)-TEDGA 系 では、ほぼすべての Ln について結晶作成に成功した。

Ln(III)-DOODA(C2) 系では、Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Er で結晶調製を試み、Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Er について作成に成功した。

TODGA や DOODA(C8) のようなアミド窒素に長鎖を持つ配位子の Ln(III) 錯体の単結晶調 製は、やや困難であることがわかった。

3.2.1-3 Ln(III)-DGA 錯体の構造解析

(1) 目的

DGA 等の配位子(L) と Ln との錯形成能力や配位状態を把握するために、その錯体の構造 を知ることは重要なことである。そこで、親水性及び疎水性の DGA を配位子とする Ln(III) 錯 体の合成し、それらの単結晶構造解析を行うことにした。

(2) 試験方法

得られた結晶について、単結晶 X 線構造解析を行った。回折パターンの収集は、グラスファ イバー上に接着させた試料を、試料吹付低温装置で -100°C に冷却しながら、X 線管球 Mo-Ka (λ = 0.71075 Å)を使用して、イメージングプレート自動単結晶 X 線構造解析装置 Rigaku RAXIS Rapid で行った。吸収補正した後、ソフトウェア CrystalStructure を使用し、次のよ うに構造解析を行った。直接法またはパターソン法で初期構造を決定し、完全マトリックス法 による最小二乗法を用いて構造の精密化を行った。非水素原子(水素原子以外の原子)は異方性 温度因子を適用して精密化し、水素原子は計算位置に置いた。得られた各錯体の結晶学データ を Table 3.2.1-2 に示す。

(3) 結果と考察

1) Pr(III), Nd(III), Sm(III)-TMDGA 錯体の構造解析結果

単結晶 X 線解析の一例として、Fig. 3.2.1-3 に Pr(III) -TMDGA 錯体の ORTEP 図及び結晶 構造、多面体表示をそれぞれ示す。 [Ln(TMDGA)₃]³⁺では、三座(カルボニル酸素2つとエーテル酸素1つ)のTMDGAが、3つ キレート配位しており、Ln(III)イオンは9配位の状態にある。金属周りにTMDGA1(0(1),0(2), 0(3)を配位原子として持つ)、TMDGA2(0(4),0(5),0(6)を持つ)とTMDGA3(0(7),0(8), 0(9)を持つ)が位置し、Ln(1)の配位構造は歪んだ四角面三冠三角柱型9配位となっている (Fig. 3.2.1-3(a),(b))。なお、TMDGA1,2,3全てのカルボニル酸素(0(2),0(3),0(5),0(6), 0(8),0(9))は四角面三冠三角柱の歪んだ三角柱を構成し、エーテル酸素(0(1),0(4),0(7)) は四角面上に位置する。Ln(1)とTMDGAで構成されているキレート環は、完璧な平面ではな

く僅かに歪んでいる。歪みの程度に差はなく、 [Ln (TMDGA)₃]³⁺ の安定性が Pr (III), Nd (III), Pm (III), Sm (III) 間で殆ど変わらないことを示唆する。一方 [Ln (NO₃)₆]³⁻ では、硝酸イオン 6 個が二座配位 (0(10), 0(11), 0(13), 0(14), 0(16), 0(17), 0(19), 0(20), 0(22), 0(23), 0(25), 0(26)) しており、Ln(2) の配位構造は歪んだ二十面体 12 配位である。軽 Ln (III) が 硝酸イオンとこのような二十面体 12 配位の錯イオンを形成することは知られている[6]。

各金属と配位子の酸素原子との結合について比較する。Table 3.2.1-2 より、多少ばらつき はあるが、Pr(III), Nd(III), Sm(III) の順に Ln-0 が少しずつ短くなる傾向(例えば、 Pr-O_{ether}: 2.553, Nd-O_{ether}: 2.537, Sm-O_{ether}: 2.510 Å) にあり、これはランタニド収縮によ るものと考えられる[7,8]。同様に、単位格子の体積 Vが Pr(III), Nd(III), Sm(III) の順に 小さくなっている(Pr: 2261.5, Nd: 2257.2, Sm: 2234.67 Å³)のもランタニド収縮による ものと考えられる。逆に、キレート環内における Ln-O_{ether} と Ln-O_{carbo} 結合が成す結合角 O_{ether}-Ln-O_{carbo} は、少しずつ大きくなる傾向にある (Pr: 61.28, Nd: 61.67, Sm: 62.37 °)。 TMDGA 分子内のエーテル酸素と結合している炭素との結合距離(0-C),カルボニル基の結合 距離(0=C)及びジメチレン部位の結合距離(C-C)は、錯形成したLn(III)-TMDGAと錯形成 しない TMDGA との間で殆ど差は無い。一方、C-O-C 結合角に関して、Ln-TMDGA 錯体のそれ (113.5-113.9°) は TMDGA の値(111.0°) より僅かに大きく、O-C-C(Ln-TMDGA: 106.0-106.4°, TMDGA: 108.6 °) 及び 0=C-C (Ln-TMDGA: 119.0-119.5 °, TMDGA: 121.7 °) は僅かに小さく なる傾向にある。ただし、Ln(III)-TMDGA における C-O-C, O-C-C 及び O=C-C 結合角の値は、 Pr(III), Nd(III), Sm(III)の間で殆ど同じである。即ち、TMDGA 分子内における結合距離は、 Ln(III)に配位することによる影響を受けないが、分子内の結合角は、配位することによって 生じる分子構造の歪みで変化することを示している。

① Ln(III)-TEDGA 錯体の構造解析結果

構造解析の結果、Ln(III)-TMDGA (Ln = Pr, Nd, Sm) 錯体や DGA 系配位子を持つ錯体と同様、組成はいずれも陽イオン [Ln(TEDGA)₃]³⁺ と陰イオン [Ln(NO₃)₆]³⁺ で構成された [Ln(TEDGA)₃][Ln(NO₃)₆] であることがわかった。このことから、La(III) ~ Gd(III) は溶液 中で [Ln(TEDGA)₃]³⁺ を形成し得ることが示され、これに加えて、DGA 系ユニットが 3 個配位 した錯体に、La(III) や Yb(III) が含まれることから、少なくとも Yb(III) までは DGA 系 配位子と溶液中で [Ln(DGA)₃]³⁺ を形成すると予想される。

各 Ln(III)-TEDGA 錯体の ORTEP 図及び結晶構造を一例として Figs. 3.2.1-4~6 (4: La, 5: Pr, 6: Nd) に示す。[Ln(TEDGA)₃]³⁺ では、三座(カルボニル酸素2個とエーテル酸素1個)

の TEDGA が、3 個キレート配位している。Ln1 に配位している全てのカルボキシル酸素 02, 03, 05, 06, 08, 09 で構成された歪んだ三角柱の四角面の対角線上の一つに TEDGA が位置し、エ ーテル酸素 01, 04, 07 は三角柱の三つ全ての四角面の上にかぶさっていた。その結果、Ln1 の 配位構造は歪んだ四角面三冠三角柱型 9 配位となっていた。Ln1 と TEDGA で構成されたキレ ート環はほぼ平面であった。即ち、エチル基を除く TEDGA を構成する原子はほぼ同一平面上 にある。また、結晶中の [Ln(TEDGA)₃]³⁺ はラセミ体であり、これは、Ln(III)-TMDGA 錯体や、 その他既報の Ln(III)-DGA 錯体における [Ln(DGA)₃]³⁺に関しても同様である。また、一部の TEDGA のメチル炭素はディスオーダー(座標が 1 箇所に定まらない状態)していた。一方 [Ln(NO₃)₆]³⁻ では、硝酸イオン 6 個が二座配位しており、Ln2 の配位構造は歪んだ二十面体 12 配位であった。

Ln = Ce, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu における Ln(III)-TEDGA 錯体及び主な結合距離, 結 合角及び TEDGA のキレート平面間の二面体角の平均を、Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd のそ れ等と併せて、Table 3.2.1-3 に示す。各錯体における Ln と酸素原子との配位結合距離の長 さは Ln-0 は Ln- 0_{nitro} (※ [Ln(NO₃)₆]³⁻ が存在する錯体のみ) > Ln- 0_{ether} > Ln- 0_{carbo} であり、 これらの内、Ln-O_{carbo} 結合が最も強く、次いで Ln-O_{ether}、そして Ln-O_{nitro} 結合が最も弱いこ とが示唆される。また、多少ばらつきはあるが、原子番号順に Ln-0 が少しずつ短くなる傾向 にあり、これはランタノイド収縮によるものと考えられる。逆に、キレート環内における Ln-O_{ether} と Ln-O_{carbo} 結合が成す結合角 O_{ether}-Ln-O_{carbo} は、少しずつ大きくなる傾向にある。 一方、TEDGA 骨格に由来するエーテル酸素と結合している炭素との結合距離(0-C),カルボ ニル基の結合距離(O=C), ジメチレン部位の結合距離(C-C)及び TEDGA 骨格に関する結合 角 (C-O-C, O-C-C, O=C-C) の値は、Ln(III) の種類によらず殆ど同じであり、TEDGA 骨格は Ln(III) の種類に殆ど影響を受けないことを示唆している。La(III) ~ Tb(III) におけるキ レート平面間の二面体角の値は、かなりばらつきがあるが、Ln(III) 毎の平均は Table 3.2.1-3 に示すように僅かずつであるが大きくなる傾向にある。これは、重 Ln(III) 程 TEDGA 同士が接近しているためと考えられる。一方、Tb(III) ~ Lu(III) におけるキレート平面の 平均は 84 ~ 86 °付近でほぼ一定であり、これ以上二面体角が大きくなれば、逆に立体障害 が大きくなると考えられる。

以上のことから、TEDGA 等の DGA ユニットを含む配位子は、大きさや歪み等の細かい違い を除けば、Ln(III) の種類に関係なく四角面三冠三角柱構造の錯イオン $[Ln(DGA)_3]^{3+}$ を成し、 $[Ln(DGA)_3]^{3+}$ のイオンサイズは、重 Ln(III) 程小さくなると言える。

(4) まとめ

単結晶 X 線構造解析の結果、得られた錯体は、いずれも三斜晶系の空間群 P-1 で、Ln(III) の周りに三座の TMDGA が 3 つ配位した歪んだ四角面三冠三角柱構造の陽イオン [Ln(TMDGA)₃]³⁺ と、Ln(III) の周りに二座の硝酸イオンが 6 つ配位した歪んだ二十面体構造の 陰イオン [Ln(NO₃)₆]³⁻ で構成された [Ln(TMDGA)₃][Ln(NO₃)₆] であることがわかった。

以上のことから、Pr(III), Nd(III), Sm(III) は溶液中で [Ln(TMDGA)₃]³⁺ として存在し得 ることが示唆される。また、周期表で Nd と Sm の間にある Pm も同様に、溶液中で [Pm(TMDGA)₃]³⁺ を形成し得ると考えられる。

いずれも三座配位子の TEDGA が 3 個 Ln(III) にキレート配位した歪んだ四角面三冠三角 柱構造の陽イオン [Ln(TEDGA)₃]³⁺ と、二座の硝酸イオンが 6 個 Ln(III) に配位した歪んだ二 十面体構造の陰イオン [Ln(NO₃)₆]³⁻ で構成された [Ln(TEDGA)₃][Ln(NO₃)₆] であることがわか った。また、錯体の晶系及び空間群はいずれも一緒(三斜晶, *P*-1)であったが、格子定数やパ ッキングの様子は Ln = La, Pr, Nd と Ln = Sm, Eu, Gd で傾向が異なり、結晶学的に独立し ている [Ln(TEDGA)₃]³⁺ や [Ln(NO₃)₆]³⁻ が Ln = La, Pr, Nd ではそれぞれ 1 サイトずつ存在す るのに対し、Ln = Sm, Eu, Gd ではそれぞれ 2 サイトずつ存在していた。各錯体における Ln と 酸素原子との配位結合距離の長さは Ln-0 は Ln-O_{nitro} > Ln-O_{catho} であり、Ln-O_{catho} 結合が最も強く、Ln-O_{nitro} 結合が最も弱いことが示唆される。また、ランタノイド収縮の影響 により、La(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III) の順に Ln-O が少しずつ 短くなる傾向にある。以上のことから、La(III) ~ Gd(III) は溶液中で [Ln(TEDGA)₃]³⁺ を形 成し、その大きさは重 Ln(III) 程小さくなることが示唆された。

3.2.1-4 Ln(III)-D00DA 錯体の構造解析

(1) 目的

前述のように DOODA 配位子(L)と Ln との錯形成能力や配位状態を把握するために、親水 性及び疎水性の DOODA を配位子とする Ln(III) 錯体の合成し、それらの単結晶構造解析を行 うことにした。

(2) 試験方法

前項で記した方法で、得られた結晶について、単結晶X線構造解析を行った。

(3) 結果と考察

La (III) -DOODA (C2) 錯体における結晶は Fig. 3.2.1-7 に示すように、陽イオン [La (DOODA (C2))₂ (MeOH)₂]³⁺ と 陰イオン [La (NO₃)₆]³⁻ で構成された [La (DOODA (C2))₂ - (MeOH)₂][La (NO₃)₆] であることがわかった。[La (DOODA (C2))₂ (MeOH)₂]³⁺ は、La (III) の周辺 に四座 (カルボニル酸素 2 個とエーテル酸素 2 個)の DOODA (C2) 2 個がキレート配位し、再結 晶溶媒として使用したメタノール分子 2 個の酸素が配位していて、歪んだ二面冠正方逆プリズ ム型構造をとっていた。DOODA (C2) の構造は湾曲していた。この [La (DOODA (C2))₂ (MeOH)₂]³⁺ とほぼ同様の構造であり、水分子が 2 個配位した陽イオン [La (DOODA (C2))₂ (MeOH)₂]³⁺ とほぼ同様の構造であり、水分子が 2 個配位した陽イオン [La (DOODA (Ph))₂ (H₂O)₂]³⁺ (※ DOODA (Ph) = *N*, *N*, *N*', *N*' -テトラフェニル-3, 6-ジオキサオクタンジアミド)を持つ錯体が既 に報告されていることから、水溶液中において [La (DOODA (C2))₂ (H₂O)₂]³⁺ を形成することは+ 分予想でき、また La (III) は全ての DOODA 系配位子と La (III) : DOODA = 1 : 2 で錯形成 すると考えられる。一方 [La (NO₃)₆]³⁻ は、前述の Ln (III) -TEDGA 錯体のそれと同様に、硝酸 イオン 6 個が二座配位し、歪んだ二十面体 12 配位を成していた。加えて、メタノール分子が 溶媒和物として存在していることが確認された。

一方、Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Er においては、得られた錯体は電荷を持たない

[Ln (N0₃)₃ (DOODA (C2))] であり、四座の DOODA (C2) 1 個がキレート配位し、二座の硝酸イオン が3 個配位した、歪んだ二面冠正方逆プリズム型構造 (Figs. 3. 2. 1-8~12) であり、DOODA (C2) のエーテル酸素の 1 つ (Fig. 3. 2. 1-8 でいえば 02) と硝酸イオンの酸素の 1 つ (Fig. 3. 2. 1-8 でいえば 08) が、正方逆プリズムの四角面の上にかぶさっていた。Ln-0_{ether} 距離の値は四角面 上に位置しているエーテル酸素と Ln (III) の距離の方が正方逆プリズムの頂点の一つに位置 しているエーテル酸素と Ln (III) の距離よりも長い傾向にある。La (III) - DOODA (C2) 錯体と 比較して、Nd (III) ~ Er (III) 錯体における DOODA (C2) のエチル基以外の骨格構造 (キレー ト環全体) は、やや平面的であったが、前述の Ln (III) - TEDGA のキレート環と比較すると、あ まり平面的ではなかった。過去の論文で [Eu (N0₃)₃ (DOODA (DHDMP))] (※DOODA (DHDMP) = *N*, *N'* - ビス (2' - メトキシル) フェニル -3, 6-ジオキサオクタンジアミド) が [Ln (N0₃)₃ (DOODA (C2))] と同様の配位構造を成すと報告されていることから、少なくとも Nd (III) ~ Er (III) までは Ln (III) : DOODA : N0₃⁻ = 1 : 1 : 3 で錯形成すると考えられる。

Ln = La と Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Er で異なる構造の錯体が得られたが、これは Ln(III)の イオン半径の違いによるものと考えられる(イオン半径が大きめな La(III)の周辺には大き い配位子がより多く集まり易く、イオン半径が小さめな Ln(III)周辺には大きい配位子が多 く集まりにくい)。また、DOODA(C2)の配位する数の違いは、DOODA(C2)との錯形成能力の違 いを示し、軽 Ln(III)が中 Ln(III),重 Ln(III)よりも強いことを示唆している。

Ln = Ce, Dy, Ho, Yb, Lu における Ln(III)-DOODA(C2) 錯体及び主な結合距離と結合角の 平均を、Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Er におけるそれらも併せて Table 3.2.1-4 に示す。原 子番号順に結合距離 Ln-0 が短くなる傾向にある点は前述の Ln(III)-TEDGA 錯体と同様であ る。ただし、距離減少の差は、配位構造の異なる La(III) 及び Ce(III) と Nd(III) の間で はやや大きく、配位構造が類似している Nd(III) ~ Yb(III) 間では僅かずつであり、Yb(III) と配位構造が異なる Lu(III) との間では Ln-O_{ether} が大きく減少している。また、各錯体にお ける Ln と酸素原子との配位結合距離の長さは前述の Ln(III)-TEDGA 錯体とは少し異なり、 $La(III) \sim Er(III)$ における Ln-0 は Ln- $0_{ether} > Ln - 0_{nitro} > Ln - 0_{carbo}$ であり、Yb(III) 及び Lu(III) では Ln-O_{nitro} > Ln-O_{ether} > Ln-O_{carbo} である(ただし、Yb(III)-DOODA(C2) 錯体におい て、Yb-08 を省けば Ln-O_{ether} > Ln-O_{nitro} > Ln-O_{carbo} である)。いずれにせよ、Ln-O_{carbo} 結合 が最も強いことが示唆される。また、キレート平面内の結合角 O_{ether}-Ln-O_{carbo} 及び O_{ether}-Ln-O_{ether}の値は、配位構造の異なる La(III)-DOODA(C2), Ce(III)-DOODA(C2) 及び Lu(III)-DOODA(C2) 錯体以外は、殆ど同じ(即ち Nd(III) ~ Er(III) ではほぼ同じ)であった。 これは、DOODA(C2)が若干の柔軟性を持つ配位子であり、DOODA(C2)の骨格の方が変動したた めと考えられる。DOODA(C2) 骨格に関する結合距離及び結合角の一部について、La(III), Ce(III), Nd(III), Er(III), Yb(III), Lu(III) 錯体が Sm(III), Eu(III), Gd(III), Dy(III), Ho(III) 錯体とやや異なる値を示す)。なお、0_{ether}-Ln-0_{carbo}及び 0_{ether}-Ln-0_{ether} の値は、 La(III)-DOODA(C2) 錯体が最も小さく、Lu(III)-DOODA(C2) 錯体が最も大きい。以上のことか ら、重 Ln(III) 程、DOODA(C2) は Ln 原子に近接して配位すると考えられる。

(4) まとめ

構造解析の結果、Ln = La と Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Er とで異なる組成の錯体であること がわかった。La(III)-D00DA(C2) 錯体における結晶の晶系及び空間群は三斜晶, P-1 で、 La(III) 周辺に四座の DOODA(C2) 2 個がキレート配位し、再結晶溶媒のメタノール分子 2 個 の酸素が配位した、 歪んだ二面冠正方逆プリズム型構造の陽イオン [La (DOODA (C2))₂(MeOH)₂]³⁺ と、硝酸イオン6個が二座配位した、歪んだ二十面体12配位の陰 イオン [La(NO₃)₆]³⁻ で構成された [La(DOODA(C2))₂(MeOH)₂][La(NO₃)₆] であることがわかっ た。以上のことから、La(III) は水溶液中で [La(DOODA(C2))2(H2O)2]³⁺ を形成することが示唆 され、また、全ての DOODA 系配位子と La(III): DOODA=1:2 で錯形成すると考えられる。 一方、Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Er の結晶では、晶系及び空間群は単斜晶,P2₁/c で、得られた 錯体は四座の DOODA(C2) 1 個がキレート配位し、二座の硝酸イオンが 3 個配位した、歪んだ 二面冠正方逆プリズム型構造の電荷を持たない [Ln(N03)3(D00DA(C2))] であった。なお、Ln= Sm, Eu, Gd 錯体の結晶では、1 個の水分子が水和水として存在が認められ、格子定数の傾向 も類似していた。以上のことから、少なくとも Nd(III) ~ Er(III) までは、DOODA 系配位子 と Ln(III) : DOODA : NO₃⁻ = 1 : 1 : 3 で錯形成すると考えられる。また、Ln(III) の種類 の違いによる DOODA(C2) の配位数の違いは、DOODA(C2) との錯形成能力の違いを示し、軽 Ln(III) が中 Ln(III), 重 Ln(III) よりも強いことを示唆している。各錯体における Ln と 酸素原子との配位結合距離の長さは Ln-0 は Ln-0_{ether} > Ln-0_{nitro} > Ln-0_{carbo} であり、Ln-0_{carbo} 結合が最も強く、Ln-O_{ether} 結合が最も弱いことが示唆される。また、原子番号順に結合距離 Ln-0 が短くなる傾向にあり、距離減少の差は、配位構造の異なる La(III) と Nd(III) の間 ではやや大きく、配位構造が類似している Nd(III) ~ Er(III) では僅かずつであった。

結合距離の値を Ln(III)-TEDGA 錯体と Ln(III)-DOODA(C2) 錯体と比較すると、Ln-O_{ether} の 値は全般的に Ln(III)-DOODA(C2) 錯体の方が長い傾向にある。また、Ln-O_{carbo} 及び Ln-O_{nitro} の値は La(III) では同程度で、それ以外では Ln(III)-DOODA(C2) 錯体の方が短い傾向にある。 また、Ln(III)-TEDGA 錯体と Ln(III)-DOODA(C2) 錯体の両者共、Ln-O_{carbo} が最も短いことか ら、カルボニル酸素が Ln(III) との錯形成に最も深く関わっていることが示唆された。

3.2.1-5 Ln 錯体の IR 分光研究

(1) 目的

DOODA や DGA 等の配位子(L) と Ln(III) との錯形成能力を把握するために、抽出前後の IR スペクトルを測定し、配位構造についての知見を得ることとした。

(2) 試験方法

IR スペクトル測定を、SHIMAZU FT-IR 8400S により 4000 ~ 400 cm⁻¹ の範囲で実施した。 なお、結晶等の固体試料は拡散反射法で、液体試料は KBr 板に挟んで透過法により測定した。

(3) 結果と考察

錯体の IR スペクトルの主なピークを、比較のため TMDGA と共に Table 3.2.1-5 に示す。

また、2000 ~ 600 cm⁻¹ における IR スペクトルを Fig. 3.2.1-13 に示す。Ln(III)-TMDGA の IR スペクトルの C=0 伸縮 (ν_{sym} (C=0)), C=0-C 逆対称伸縮 (ν_{asym} (C=0-C)) 及び C=0-C 対称 伸縮 (ν_{sym} (C=0-C)) による吸収ピークは TMDGA のそれ等よりも低波数側にシフトしているこ とがわかる。これは、TMDGA が Ln(III) と錯形成していることを支持している[9,10]。

1) Ln-TEDGA 錯体の IR スペクトル

Table 3. 2. 1-6 に示すように、Ln(III)-TEDGA の IR スペクトルにおいて、C-O-C 逆対称伸縮 (ν_{asym} (O-C-O))によるものと考えられる 1120 cm⁻¹ 付近のピークはフリーの TEDGA のそれと比較して目立ったシフトは見られなかったことから、錯形成による C-O 結合への影響は僅かと考えられる(1250 ~ 1000 cm⁻¹ 付近におけるスペクトルの大きな変化はないが、他にも複数のピークが存在しており、帰属の判断が難しい)。また、C=O 伸縮 (ν_{sym} (C=O))によると考えられる吸収ピークはフリーの TEDGA のそれよりも低波数側にシフトしていることがわかり、これは、TEDGA が Ln(III)と錯形成していることを支持している。また、1384 cm⁻¹ 付近にフリーの硝酸イオンに由来するピークが見られなかったことから、フリーの硝酸イオンは存在しないことが示された。また、820 cm⁻¹ 付近に中心金属イオンに配位した硝酸に由来すると考えられるピークが現れるとされるが、TEDGA のスペクトルにも同じような位置にピークが見られるため、帰属確認は困難であった。ただし、1310 cm⁻¹ 付近に明瞭ではないが TEDGA のものとは違うピークと思われるものがあること、かつ 1490 ~ 1410 cm⁻¹ 付近にのいることから、硝酸由来のピークと TEDGA 由来のピークが重なっていると予想された。

2) Ln-D00DA(C2) 錯体の IR スペクトル

Table 3. 2. 1-6 に示すように、Ln(III)-D00DA(C2) の IR スペクトルにおいて、 ν_{asym} (0-C-0) によるものと考えられる 1120 cm⁻¹ 付近のピークはフリーの D00DA(C2) のそれと比較して低 波数側にシフトした(1250 ~ 1000 cm⁻¹ 付近は他にも複数のピークが存在しているため、帰属 の判断は難しい)。また、 ν_{sym} (C=0) に由来するものと考えられる吸収ピークはフリーの D00DA(C2) のそれよりも低波数側にシフトしていることがわかり、これは、D00DA(C2) が Ln(III) と錯形成していることを支持している。また、1384 cm⁻¹ 付近にフリーの硝酸イオン に由来するピークが見られなかったことから、フリーの硝酸イオンは存在しないことが示され た。また、820 cm⁻¹ 付近に中心金属イオンに配位した硝酸に由来するピークが確認された。1310 cm⁻¹ 及び 1490 ~ 1410 cm⁻¹ 付近に現れる中心金属イオンに配位した硝酸に由来するピーク は、D00DDA(C2) のスペクトルにも同じような位置にピークが見られるため、解析は難しい。 ただし、1310 cm⁻¹ 付近に明瞭ではないが D00DA(C2) のものとは違うピークと思われるものが あること、そして 1490 ~ 1410 cm⁻¹ 付近にあるピークはフリーの D00DA(C2) のそれと比較 して幅広くなっていることから、硝酸由来のピークと TEDGA 由来のピークが重なっていると 予想された。

(4) まとめ

IR 測定結果より、スペクトルのシフトは C-O-C のエーテル酸素より C=O カルボニル酸素の 方が大きく、カルボニル酸素と Ln との強い錯形成を支持する結果を得た。また、820cm⁻¹付近 に中心金属と錯形成する硝酸イオンのスペクトルを確認し、硝酸イオンの Ln 錯体への関与を 確認することができた。

また、IR スペクトルの吸収ピークから、DGA が Ln(III) に配位していることが支持された。 さらに、TMDGA 分子の歪みの程度は Pr(III), Nd(III), Pm(III), Sm(III) の間で殆ど変わら ないことが示唆された。各錯体における Ln-0 結合距離の長さは、Ln-O_{nitrate} > Ln-O_{ether} > Ln-O_{carbo} であり、かつ Pr(III), Nd(III), Sm(III) の順に Ln-O が少しずつ短くなる傾向に ある。これは、ランタニド収縮によるものと考えられる。

3.2.1-6 有機相中における Ln(III) 錯体の NMR 分光学的研究

(1) 目的

Ln(III) 抽出後における抽出剤の状態を把握するための一環として、NMR 分光法で Ln(III) 抽出前後における抽出剤の化学シフト(*δ*)を比較した。

(2) 試験方法

1) NMR 試料調製

原液 a: TODGA 約 0.54 mmol を重クロロホルム(0.03 % TMS 含有)に溶かして、約 0.1 M TODGA 重クロロホルム溶液 5 ml を調製した。

原液 b: DOODA(C8) 約 1 mmol を重クロロホルム(0.03 % TMS 含有)に溶かして、約 0.2 M DOODA(C8) 重クロロホルム溶液 5 ml を調製した。

原液 c: La $(NO_3)_3$ · $6H_2O$ 約 0.2 mmol を硝酸と混合した重水に溶かして、約 10 mM La (III) 3 M HNO₃ 重水溶液 20 ml を調製した。

原液 d: La (NO₃)₃·6H₂O 約 0.5 mmol を硝酸と混合した重水に溶かして、約 0.1 M La (III) 3 M HNO₃ 重水溶液 5 ml を調製した。

上記のようにして調製した溶液について、

試料 1: 試料 a の 2 ml と試料 c の 2 ml 試料 2: 試料 a の 2 ml と試料 d の 2 ml 試料 3: 試料 b の 2 ml と試料 c の 2 ml 試料 4: 試料 b の 2 ml と試料 d の 2 ml

の組み合わせをそれぞれ遠沈管に入れ、振盪恒温器で10分間振盪させることでLa(III)を抽出し、遠心分離後、下相(有機相)をNMR 試料とした。

2) ¹H NMR 測定

JNM-ECX 400P を使用して、上記で調製した抽出前(原液 a と 原液 b)及び抽出後(試料 1 ~ 4 の有機相)の、¹H 及び ¹³C NMR を室温で測定した。なお、基準物質は TMS とした。

(3) 結果及び考察

1) La(III)-TODGA 系

TODGA の抽出前後における¹H NMR スペクトル及び帰属を Fig. 3.2.1-14 に、 δ の位置を Table 3.2.1-7 に示す。TODGA の¹H スペクトルにおいて、振盪後の試料 1 は振盪前の原液 a と比較して(1) のプロトン (エーテル酸素近傍の炭素と結合した水素) による δ が 0.1 ppm だけの低磁場シフトが観測され、また、TODGA に対して過剰の La(III) を含む水溶液と振盪 させた試料 2 では、より多くの La(III) が抽出されたためか、0.24 ppm の低磁場シフトが観 測された。一方、(2) のプロトン (窒素に結合するアルキル基で窒素に最も近い炭素と結合す る水素)による δ は目立ったシフトは観測されてなかった。¹³C NMR スペクトルでは、(3) (カ ルボニル基の炭素) による約 1 ppm (試料 1),及び約 2 ppm (試料 2)だけの低磁場シフトが 観測され、Ln(III) との錯形成が TODGA の主にキレート環を構成する原子上の電子状態に影 響を及ぼしたことが示唆された。

2) La(III)-D00DA(C8)系

DOODA(C8)のアセトニトリルーd。中における 'H NMR スペクトルとその帰属を Fig. 3.2.1-15 に示す。オキシエチレン鎖(H1)及びエーテル酸素とカルボニル基に挟まれた位置(H2)のシ グナルは、それぞれ1本ずつ観測された。このことは、DOODA(C8)が二回軸(C2)対称を有し ていることを示している。一方、アミド基上のアルキル鎖に帰属されたシグナル(H3, H4)は 2本ずつ観測された。これは、カルボニル基とアミド基の二重結合性により回転が阻害された ことによる磁場環境の違いが反映されたものであると考えられる。この磁場環境の違いは末端 に行く程小さくなり、その結果、H(5), H(6)の位置では重なった状態で観測された。

10 mM の La(III) を含む状態で、DOODA(C8) の濃度を変化させた際の ¹H NMR スペクトル変 化を Fig. 3.2.1-16 に示す。[La]:[DOODA(C8)] = 1:1 の系において、H(1) 及び H(2) のシグ ナルは1本ずつ観測されている。また、La(III) との錯形成により H(1) 及び H(2) のシグナ ルが低磁場にシフトしていることが確認できる。これは、La(III) に対して DOODA(C8) は対称 性を維持したまま配位し、La(DOODA(C8))³⁺ を形成していることを示す。Fig. 3.2.1-16 の H(1) 及び H(2) のシグナルの化学シフト (δ) の値と [La]/[DOODA] の割合の関係のグラフを Fig. 3.2.1-17 に示す。 δ は、[La]:[DOODA(C8)]=1:1 ([La]/[DOODA(C8)] ≥ 1) では一定であっ たが、[La]:[DOODA(C8)]=1:2 以上 ([La]/[DOODA(C8)] < 0.5) の系において、H(1) 及び H(2) のシグナルはブロードニングしながら高磁場側へ急激なシフトを示した。これは、その温度に おいてフリーと配位したシグナルが個別に観測されず、その平均位置に1本だけが観測された ためと考えられる。一般的に、2 つの状態が個別に観測されずに1本のシグナルだけが観測さ れる場合、その δ は、2 つの個別の状態の存在割合で説明することができる。フリーの状態 存在割合を F_{A} , F_{B} , 観測された δ を δ_{obs} とすると、次式(1)のように表すことができる。

$$\delta_{\rm obs} = F_{\rm A} \,\delta_{\rm A} + F_{\rm B} \,\delta_{\rm B} , \quad F_{\rm A} + F_{\rm B} = 1 \tag{1}$$

式(1)により求めた、配位状態にある DOODA(C8) の割合の計算値 (f_B^*) と、観測された H(1) 及び H(2) の δ を用いて求めた実測値 (f_B) を Table 3.2.1-8 に示す。 f_B の値から、 [La]:[DOODA(C8)] = 1:3 の溶液中で 61 ~ 71%, [La]:[DOODA(C8)] = 1:5 では 37 ~ 44%、 [La]:[DOODA(C8)] = 1:10 では 16 ~ 19 % の DOODA(C8) が、配位状態にあることを示唆し ている。La (DOODA(C8))³⁺ が形成されていると仮定した場合の理論値 $f_{B(1:1)}^*$ は、H(1) 及び H(2) いずれの実測値から求めた存在割合と合致しなかった。一方、La (DOODA(C8))³⁺ が形成 されていると仮定した場合の理論値 $f_{B(1:2)}^*$ は、いずれの実測値もよく説明できた。このこと から、La(III) と DOODA(C8) は、DOODA(C8) が過剰に存在する場合において La (DOODA(C8))³⁺ を形成している可能性が示唆された。

3) La(III)-D00DA(C2)系

DOODA(C8) で実施した試験と同様の試験を、DOODA(C2) を用いて行った。得られた¹H NMR ス ペクトルを Fig. 3.2.1-18 に示す。DOODA(C8) と同様に、フリー及びいずれの割合の系にお いても H(1) 及び H(2) のシグナルは、1本ずつのみ観測された。これは、DOODA(C2) が C_2 対 称を有し、その構造を維持したまま La(III) に配位していることを示している。

10 mM La(III)存在下で、DOODA(C2)濃度を変化させた場合のH(1)及びH(2)のシグナル は、[La]:[DOODA(C2)] = 1:2 (及び [La]/[DOODA(C2)] < 0.5)において DOODA(C8)と同様 にブロードニングしながら高磁場へシフトした。その際の δ の変化を Fig. 3.2.1-19に示 す。この結果から、DOODA(C2)が DOODA(C8)と同様の錯形成能を有し、La(DOODA(C2))³⁺及び La(DOODA(C2))₂³⁺を形成していると考えられる。なお、La(III)-DOODA(C2) 錯体の結晶を CD₃CN に溶解した場合の ¹H NMR スペクトルは、[La]:[DOODA(C2)] = 1:1の場合と同様であっ た。

4) La(III)-TEDGA 系

フリーの TEDGA のアセトニトリル中における [']H NMR スペクトルと、10 mM La(III) 存在下 で TEDGA の濃度を変化させた際の [']H NMR を Fig. 3.2.1-20 に示す。エーテル酸素とカルボ ニル基に挟まれた位置 (H(1)) のシグナルは、フリーの場合でも錯形成している場合でも1本 ずつ観測されている。このことは、TEDGA が DOODA と同様に C_2 対称を有しており、対称性を 維持したまま La(III) に配位していることを示している。また、La(III)-TEDGA の結晶 ([La(TEDGA)₃][La(NO₃)₆]) のアセトニトリル-d₃ 溶液の [']H NMR スペクトルは [La]:[TEDGA] = 1:1 のそれと δ が類似しており、両者は溶液中で同等の構造を有していると考えられる。 [La]:[TEDGA] = 1:2 ~1:3 の間で H(1) のシグナルはが大きく変化していることから、 [La]:[TEDGA] = 1:2 までの構造と [La]:[TEDGA] = 1:3 以上での構造に何らかの変化が生じ ていると考えられ、これは [La]:[TEDGA] = 1:2 以上で [La(TEDGA)₃]³⁺ が溶液中に主に存在 する錯体となる可能性が示唆される。

(4) まとめ

Ln(III) 抽出後における抽出剤の状態を把握するための一環として、NMR 分光法で La(III) 抽出前後における抽出剤の δ を比較した。その結果、TODGA は 溶液中における Ln(III) との錯形成による電子状態の影響が示唆された。一方、DOODA(C8) では、Ln(III) との錯形成による電子状態への影響は僅かであると考えられる。

溶液中における Ln(III)と DOODA の錯形成およびその構造を解明するため、La(III) を含 む DOODA - アセトニトリル-d₃ 溶液の、¹H NMR の測定を行った。その結果、濃度比が [Ln]:[DOODA] = 1:1 の比率で存在する場合は Ln(DOODA)³⁺ が形成され、[Ln]:[DOODA] = 1:2 以 上では Ln(DOODA)₂³⁺ を形成しているが、フリーの DOODA と速い交換反応があることが示唆さ れた。

3.2.1-7 有機相中における Ln(III) 錯体の紫外可視分光学的研究

(1) 目的

DOODA や DGA 等の配位子(L) と Ln(III) との錯形成能力を把握するために、抽出前後の UV スペクトルを測定し、配位構造についての知見を得ることとした。

(2) 試験方法

Ln(III) と抽出剤の UV-vis スペクトルの測定を SHIMADZU UV2400PC により実施した。 Ln(III) には、錯形成での微細構造の変化に起因する f-f 遷移の変化が、580 nm 付近の吸収 によく反映される Nd(III) を用いた。Nd(III) 濃度を 30 mM に固定し、DOODA(C8) または TODGA を指定の濃度に調製したアセトニトリル溶液の吸収スペクトルを測定し、抽出剤の濃度 変化に対するスペクトルの変化を観測した。

(3) 結果と考察

1) Nd(III)-DOODA(C8) の UV-vis スペクトル

Nd(III)-DOODA(C8)の UV-vis スペクトルを Fig. 3.2.1-21 に示す。吸収スペクトルは、 DOODA(C8)の濃度増加により、2段階の変化を示した。1段階目として、濃度比が [Nd]:[DOODA(C8)]=1:1に達するまでは、580 nm 付近のピークはレッドシフトしながらシャー プになり、570~580 nm にかけて平坦なショルダーを有するスペクトルへと変化した。2段階 目として、濃度比が [Nd]:[DOODA-C8]=1:2 に達するまで、580 nm 付近のピーク強度が減少 し、570~580 nm にかけて平坦なショルダーがよりなだらかなスペクトルへと変化した。 [Nd]:[DOODA(C8)]=1:2 よりも DOODA(C8)濃度が濃い領域では次第にこの変化が鈍くなった。 以上のことから、La(III)を用いた NMR での観測結果と同様に、DOODA(C8)は Ln(III)との 間で Ln(DOODA(C8))³⁺及び Ln(DOODA(C8))^{2³⁺}を形成していると考えることができる。

2) Nd(III)-TODGA の UV-Vis スペクトル

Nd(III)-TODGA の UV-Vis スペクトルを Fig. 3.2.1-22 に示す。スペクトルの形状は、濃度比が 1:1, 1:2, 1:3 と変化するにつれて段階的に変化していることがわかる。このことから、 それぞれの濃度比によって異なる化学種が存在している可能性が示され、この結果は NMR により得られた結果と合致する。しかしながら、その形状の変化は複雑であり、安定度定数は算出し得ない。

(4) まとめ

DOODA, TODGA と Nd のモル濃度の組成を変化させて、UV スペクトルを観察した。その結果は Nd-DOODA(C8)系では Ln(DOODA(C8))³⁺ 及び Ln(DOODA(C8))³⁺ を形成していることを予想させ た。一方、Nd-TODGA 系ではスペクトル変化が複雑で、錯体安定度に関する情報を得ることが できなかった。

参考文献

- T. Higashi, Numabs. Numerical Absorption Correction, Rigaku Corporation, Tokyo, Japan (1999).
- [2] T. Higashi, Abscor. Empirical Absorption Correction based on Fourier Series Approximation. Rigaku Corporation, Tokyo, Japan (1995).
- [3] Rigaku/MSC. CrystalStructure. Rigaku/MSC, The Woodlands, Texas, USA (2006).
- [4] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori,
 M. Camalli, "SIRPOW.92 a program for automatic solution of crystal structures by direct methods optimized for powder data" J. Appl. Cryst., 27, p. 435 (1994).
- [5] G. M. Sheldrick, "A short history of SHELX" Acta Cryst., A64, pp. 112-122 (2008).
- [6] D. E. Shriver, P. W. Atkins and C. H. Langford (玉虫伶太・佐藤弦・垣花眞人 訳)
 「無機化学(原著第2版)」 東京化学同人 (1996).
- [7] P. Tuéry, "Uranyl-lanthanide heterometallic complexes with cucurbit[6]uril and perrhenate ligands" Inorg. Chem., 48, pp. 825-827 (2009).
- [8] D. C. Wilson, S. Liu, X. Chen, E. A. Meyers, X. Bao, A. V. Prosvirin, K. R. Dunbar, C. M. Hadad, S. G. Shore, "Water-Free Rare Earth-Prussian Blue Type Analogues: Synthesis, Structure, Computational Analysis, and Magnetic Data of $\{Ln^{III}(DMF)_6Fe^{III}(CN)_6\}_{\infty}$ (Ln = Rare Earths Excluding Pm)" Inorg. Chem., 48, pp. 5725-5735 (2009).
- [9] R. M. Silverstein, F. X. Webster, (荒木峻・益子洋一郎・山本修・鎌田利紘 訳) 「有 機化合物のスペクトルによる同定法 -MS, IR, NMR の併用-(第6版)」 東京化学同人 (1999).
- [10] G. Tian, L. Rao, S. J. Teat, G. Liu, "Quest for Environmentally Benign Ligands for Actinide Separations: Thermodynamic, Spectroscopic, and Structural Characterization of U^{VI} Complexes with Oxa-Diamide and Related Ligands" Chem. Eur. J., 15, pp. 4172-4181 (2009).

	結合距離 / Å	結合角 / °	水素結合 / Å
TMDGA·H ₂ O	O(1)-C(3): 1.417(4)	C(3)-O(1)-C(4): 111.0(2)	O(4)···O(2): 2.810(4)
	O(1)-C(4): 1.414(4)	O(1)-C(3)-C(2): 108.6(2)	O(4)···O(3): 2.783(3)
	O(2)-C(2): 1.234(3)	O(1)-C(4)-C(5): 108.6(2)	
	O(3)-C(5): 1.241(4)	O(2)-C(2)-C(3): 121.4(3)	
	C(2)-C(3): 1.512(4)	O(3)-C(5)-C(4): 122.0(3)	
	C(4)-C(5): 1.508(5)		
DMDPDGA	O(1)-C(3): 1.4109(16)	C(3)-O(1)-C(4): 115.62(12)	
	O(1)-C(4): 1.411(2)	O(1)-C(3)-C(2): 111.61(9)	
	O(2)-C(2): 1.2275(16)	O(1)-C(4)-C(5): 111.48(12)	
	O(3)-C(5): 1.2324(15)	O(2)-C(2)-C(3): 121.12(11)	
	C(2)-C(3): 1.5391(19)	O(3)-C(5)-C(4): 121.10(12)	
	C(4)-C(5): 1.5336(17)		

Table 3.2.1-1 配位子の主な結合距離と結合角

Table 3.2.1-2 Ln(III)-TMDGA 錯体及びTMDGA の平均結合距離と結合角

	TMDGA	Pr(III)-TMDGA	Nd(III)-TMDGA	Sm(III)-TMDGA
Ln-O _{ether} /Å	_	2.553	2.537	2.510
Ln-O _{carbo} /Å	-	2.452	2.438	2.415
Ln-O _{nitrato} /Å	-	2.626	2.617	2.595
O-C / Å	1.416	1.421	1.423	1.419
O=C / Å	1.238	1.248	1.250	1.247
C-C / Å	1.510	1.512	1.512	1.517
O_{ether} -Ln- O_{carbo} / °	-	61.28	61.67	62.37
Ln-O-C / °	-	122.7	122.5	122.5
Ln-O=C / °	_	126.4	126.2	125.5
C-O-C / °	111.0	113.5	113.9	113.7
O-C-C / °	108.6	106.4	106.4	106.0
O=C-C / °	121.7	119.2	119.0	119.5

Ln(III)	La ^[1]	Ce	$Pr^{[1]}$	Nd ^[1]	$\mathrm{Sm}^{[1]}$	Eu ^[1]	$\operatorname{Gd}^{[1]}$	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu
Ln-O _{ether} / Å	2.6072	2.585	2.555	2.541	2.499	2.485	2.473	2.479	2.469	2.454	2.442	2.445	2.424	2.428
Ln-O _{carbo} / Å	2.5012	2.474	2.457	2.444	2.408	2.398	2.388	2.364	2.356	2.342	2.332	2.326	2.311	2.306
Ln-O _{nitro} / Å	2.6642	2.642	2.619	2.612	2.586	2.574	2.567	_	_	-	-	_	_	_
O-C / Å	1.434	1.428	1.428	1.427	1.427	1.427	1.424	1.424	1.426	1.426	1.429	1.427	1.421	1.431
O=C / Å	1.254	1.255	1.252	1.254	1.254	1.255	1.253	1.244	1.246	1.243	1.245	1.252	1.243	1.246
C-C / Å	1.520	1.513	1.512	1.516	1.515	1.511	1.514	1.509	1.508	1.51	1.505	1.511	1.504	1.514
O_{ether} -Ln- O_{carbo} / °	60.116	50.52	61.02	61.43	62.32	62.60	62.84	63.29	63.58	63.75	63.98	64.3	64.35	64.61
Ln-O-C / °	123.01	122.7	122.6	122.7	122.5	122.4	122.4	121.1	121.1	121.2	121.3	120.9	121.5	120.9
Ln-O=C / °	126.3	126.5	125.9	125.9	125.4	125.0	125.0	126.0	125.4	125.9	125.7	125.5	125.8	125.7
C-O-C / °	111.5	112.1	112.0	112.0	112.5	112.5	112.7	113.3	112.8	112.7	112.4	112.3	113.3	112.0
O-C-C / °	106.3	106.6	106.5	106.4	106.2	106.0	106.2	106.6	106.0	106.1	105.9	106.0	106.0	105.4
O=C-C / °	119.5	119.1	119.1	119.1	119.0	119.1	118.9	119.1	119.7	119.2	119.4	119.3	119.2	119.4
キレート平面間の二面体角 / 。	78.317	79.09	79.20	79.74	81.35	81.55	81.79	85.42	84.56	86.06	85.71	85.23	85.82	84.85

Table 3.2.1-3 Ln(III)-TEDGA 錯体の主な結合距離,結合角,及びキレート平面間の二面体角の平均

Table 3.2.1-4 Ln(III)-DOODA(C2) 錯体の主な結合距離, 結合角の平均

Ln(III)	La ^[1]	Ce	Nd ^[1]	Sm ^[1]	Eu ^[1]	$\operatorname{Gd}^{[1]}$	Dy	Но	Er ^[1]	Yb	Lu
Ln-O _{ether} / Å	2.683	2.666	2.561	2.543	2.537	2.530	2.515	2.506	2.525	2.456	2.371
$Ln-O_{carbo}$ / Å	2.523	2.503	2.396	2.389	2.367	2.368	2.330	2.334	2.330	2.269	2.278
$Ln-O_{nitro}$ / Å	2.672	2.655	2.555	2.530	2.516	2.502	2.480	2.472	2.442	2.481	2.403
$Ln\text{-}O_{aq} \ / \ {\rm \AA}$	-	-	_	-	-	-	-		_		2.280
$Ln\text{-}O_{MeOH}/\text{\AA}$	2.549	2.533	_	-	-	-	-		_		-
O-C(-C=O) / Å	1.426	1.425	1.424	1.422	1.413	1.407	1.407	1.414	1.429	1.431	1.425
O-C-(C-O) / Å	1.445	1.442	1.439	1.396	1.406	1.396	1.394	1.406	1.438	1.428	1.431
C=O / Å	1.250	1.254	1.252	1.246	1.250	1.248	1.253	1.243	1.245	1.248	1.256
C-C(=O) / Å	1.517	1.524	1.519	1.513	1.521	1.515	1.513	1.514	1.493	1.511	1.515
(O-)C-C(-O)	1.503	1.505	1.505	1.418	1.406	1.420	1.402	1.414	1.485	1.496	1.466
$O_{ether}\text{-}Ln\text{-}O_{ether}/\stackrel{\circ}{}$	59.70	59.91	62.60	61.61	61.97	61.96	61.84	62.03	61.81	63.70	65.45
O_{ether} -Ln- O_{carbo} / °	58.96	59.34	62.28	62.20	62.18	62.60	62.93	63.16	62.24	65.10	66.71
Ln-O-C(-C=O) / $^{\circ}$	119.6	120.0	120.1	120.6	121.0	120.6	120.4	120.6	116.0	118.2	120.2
Ln-O-C(-C-O) / °	119.6	119.7	119.6	122.6	122.3	123.1	123.2	123.3	120.6	120.3	120.9
Ln-O=C / °	125.9	125.7	126.2	126.5	127.4	126.5	127.4	126.7	125.9	126.2	124.4
C-O-C / °	113.1	112.5	112.8	116.3	116.1	116.1	116.3	115.8	113.9	113.7	114.0
O-C-C(=O) / °	106.9	106.4	107.3	107.4	107.1	107.8	107.6	106.9	107.0	107.4	107.1
O-C-C(-O) / °	107.5	107.4	107.8	113.5	113.9	114.2	114.1	113.3	106.4	107.2	108.2
O=C-C / °	119.3	119.3	118.7	118.7	118.0	118.4	117.9	118.9	117.9	118.2	118.8

	TMDGA·H ₂ O	Pr(III)-TMDGA	Nd(III)-TMDGA
$v_{\rm sym} ({\rm C=O}) / {\rm cm}^{-1}$	1659	1641	1643
v_{asym} (C-O-C) / cm ⁻¹	1128	1119	1126
v_{sym} (C-O-C) / cm ⁻¹	1053	1040	1045

Table 3.2.1-5 TMDGA 及び Ln(III)-TMDGA (Ln = Pr, Nd, Sm) の主な IR 吸収ピーク

Table 3.2.1-6 TEDGA, DOODA(C2)とLn 錯体のIR 吸収スペクトルのピーク

	ピーク / cm ⁻¹				
sample	$v_{sym}(C=O)$	ν(NO ₃)	$v_{asym}(O-C-O)$		
TEDGA	1647	_	1119		
La(III)-TEDGA	1608	1327, 820	1115		
Pr(III)-TEDGA	1609	1331, 820	1119		
Nd(III)-TEDGA	1611	1329, 820	1119		
Sm(III)-TEDGA	1612	1329, 820	1121		
Eu(III)-TEDGA	1609	1340, 820	1123		
Gd(III)-TEDGA	1611	1340, 816	1123		
DOODA(C2)	1649	_	1115		
La(III)-DOODA(C2)	1614	1334, 820	1084		
Nd(III)-DOODA(C2)	1614	1312, 818	1088		
Sm(III)-DOODA(C2)	1620	1312, 818	1092		
Eu(III)-DOODA(C2)	1614	1308, 816	1090		
Gd(III)-DOODA(C2)	1614	1310, 816	1088		
Er(III)-DOODA(C2)	1620	1310, 816	1090		

Table 3.2.1-7 La(III) 抽出前後における TODGA の δ / ppm

観測核		¹ H	¹³ C				
帰属	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)		
2: 0.1 M La(III)	4.548	3.139-3.332	170.0	69.53	46.82, 47.59		
1: 10 mM La(III)	4.408	3.161-3.335	169.6	69.14	46.52, 47.32		
a: 抽出前	4.306	3.161-3.311	168.5	69.11	45.79, 46.94		

Table 3.2.1-8 式(1)から求めた 配位状態にある DOODA(C8) の割合の計算値 f^{*} 及び観測された δ を用いて求めた実測値 f_B

実測値

⇒	1. 齿ば
μ	「昇胆

H(1) H(2)

[La]:[DOODA(C8)]	f _{B(1:1)} *	f _{B(1:2)} *	$f_{\rm B}$	$f_{ m B}$
1:10	0.10	0.20	0.19	0.16
1:5	0.20	0.40	0.44	0.37
1:3	0.33	0.66	0.71	0.61
1:2	0.50	1	0.95	0.83
1:1	1		1.00	1.00



Fig. 3.2.1-1 TMDGA· H_20 O ORTEP \boxtimes (30 % probability),



Fig. 3.2.1-2 DMDPDGA の ORTEP 図(30 % probability)



Fig. 3.2.1-3 Pr(III)-TMDGA 錯体

(a) $[\Pr(TMDGA)_3]^{3+}$, (b) $[\Pr(NO_3)_6)]^{3-} O ORTEP \boxtimes (30 \% \text{ probability})$,



(a)

(b)

Fig. 3.2.1-4 La(III)-TEDGA 錯体 (a) $[La(TEDGA)_3]^{3+}$, (b) $[La(NO_3)_6]^{3-}$, の ORTEP 図 (30 % probability)


Fig. 3.2.1-5 Pr(III)-TEDGA 錯体

(a) [Pr(TEDGA)₃]³⁺, (b) [Pr(NO₃)₆]³⁻の ORTEP 図 (30 % probability) ※水素原子省略



(a)

(b)

Fig. 3.2.1-6 Nd(III)-TEDGA 錯体 (a) [Nd(TEDGA)₃]³⁺, (b) [Nd(NO₃)₆]³⁻の ORTEP 図 (30 % probability) ※水素原子省略



 Fig. 3.2.1-7 La(III)-DOODA(C2) 錯体

 (a) $[La(DOODA)_2(MeOH)_2]^{3+}$, (b) $[La(NO_3)_6]^{3-}$ の ORTEP 図 (30 % probability)





(b)

Fig. 3.2.1-8 Nd(III)-DOODA(C2) 錯体

(a) [Nd(NO₃)₂(DOODA(C2))] の ORTEP 図 (30 % probability), (b) 多面体表示 ※水素原子省略



Fig. 3.2.1-9 Sm(III)-DOODA(C2) 錯体の ORTEP 図 (30 % probability) ※水素原子省略



Fig. 3.2.1-10 Eu(III)-DOODA(C2) 錯体の ORTEP 図 (30 % probability) ※水素原子省略



Fig. 3.2.1-11 Gd(III)-DOODA(C2) 錯体の ORTEP 図 (30 % probability) ※水素原子省略



Fig. 3.2.1-12 Er(III)-DOODA(C2) 錯体の ORTEP 図 (30 % probability) ※水素原子省略



Fig. 3.2.1-13 TMDGA 及び Ln(III)-TMDGA (Ln = Pr, Nd, Sm) の IR スペクトル (2000[~]600 cm⁻¹)



Fig. 3.2.1-14 La(III) 抽出前後における TODGA の ¹H-NMR スペクトル



Fig. 3.2.1-15 DOODA(C8) の¹H NMR スペクトル(CD₃CN 中)とその帰属



Fig. 3.2.1-16 10 mM La(III) 存在下で DOODA(C8) 濃度を変化させた際の ¹H NMR スペクトルの変化 (CD₃CN 中, 298 K)



Fig. 3.2.1-17 Fig.3.2.1-16 における H(1) 及び H(2) の δ と[La]/[DOODA(C8)] との関係



Fig. 3.2.1-18 10 mM La(III) 存在下で DOODA(C2) 濃度を変化させた際の ¹H NMR スペクトルの 変化(CD₃CN 中, 298 K)



Fig. 3.2.1-19 Fig. 3.2.1-18 における H(1) 及び H(2) の δ と [La]/[DOODA(C2)] の関係



Fig. 3.2.1-20 10 mM La(III) 存在下で TEDGA 濃度を変化させた際の ¹H NMR スペクトルの変化 (CD₃CN 中, 298 K)



Fig. 3.2.1-21 15 mM Nd(III)の存在下で DOODA(C8) 濃度を変化させた際の
 UV-Vis 吸収スペクトルの変化(CH₃CN 中, 298 K)
 (上:全試験,下:顕著な変化を抜粋)



Fig. 3.2.1-22 30 mM Nd(III) 存在下で TODGA 濃度を変化させた際の 580nm 付近における UV-Vis 吸収スペクトルの変化 (CH₃CN 中, 298 K)

3.2.2 溶媒抽出分離法

3.2.2-1 DGA, DOODA 抽出系

(1) 目的

本分離技術開発では、Am, Cm 及び Ln を逆抽出過程で高選択的に分離する技術開発を行う。Ln に比較的高い抽出性能を持つ DGA, DOODA を中心に、水相、有機相に抽出剤、錯形成剤を添加した系での溶媒抽出を実施し、上記元素の分配比や分離比取得を試みた。

(2) 試験方法

D00DA(C8), D00DA(C12), T0DGA あるいは TDdDGA(Fig. 3.2.2-1 参照) などの抽出剤を溶解し たドデカンを有機相とし、水溶性配位子を硝酸溶液に溶解したものを水相として、ランタノイド および Am, Cm の溶媒抽出挙動を調べた。本試験で対象とした水溶性配位子は、Fig. 3.2.2-1 に 示した構造式をもつ、マロンアミド、D00DA(C2)、アミド酸、TEDGA である。抽出に先立ち、有 機相および水相をそれぞれ、硝酸およびドデカンと振り混ぜ予備平衡にした。抽出操作は、両相 を 25 ℃で 20 分間振とうして接触させて行った。試料溶液量は、水相および有機相各 1 ml とし た。抽出操作後の水相中の金属イオンを、Am, Cm については液体シンチレーション計数装置に よる放射能測定によって、非放射性元素のランタノイドについては ICP-AES(セイコーインスツ ルメント SPS3100) または ICP-MS(セイコーインスツルメント SPQ9200) によって定量した。有 機相中の金属イオン濃度は初期濃度と実測した水相中の濃度の差とし、分配比を有機相中の金属 濃度に対する水相中の金属濃度の比として計算して求めた。

(3) 結果および考察

抽出剤として DOODA(C8)又は DOODA(C12)を有機相に加え、水溶性配位子としてマロンアミド、 DOODA(C2)、アミド酸、あるいは TEDGA を水相に加えてランタノイドを溶媒抽出した結果をそれ ぞれ Fig. 3.2.2-2~5 に示す。DOODA(C12)抽出剤のみを用いた場合、軽ランタノイド及び重ラン タノイドで分配比が大きく、Gd などの中ランタノイドで分配比が小さくなる傾向がある。水相 に水溶性配位子を共存させた場合、いずれの配位子についても全体的に分配比が小さくなるが、 特に重ランタノイドで減少幅が大きく、軽ランタノイドから重ランタノイドにかけて原子番号の 増加とともに分配比が減少する傾向を示した。また、水相中の水溶性配位子濃度が増すとともに 分配比が減少する。三種類の水溶性配位子を比較すると、アミド酸を用いた場合に特に重ランタ ノイドで分配比の大幅な減少が見られ、ランタノイド相互の選択性が大きくなる。また、 DOODA(C2)を用いた場合に、軽ランタノイドの分配比が大きく低下するが、ランタノイド相互の 選択性は他の水溶性配位子に比較して小さい。

抽出剤として DOODA(C8)を、水溶性配位子として TEDGA を用いて調べたランタノイドの分配比 を Fig. 3.2.2-5 に示す。DOODA(C8)のみを用いた場合、軽ランタノイドでは分配比の差が小さく、 中から重ランタノイドにかけて原子番号とともに分配比が減少する傾向を示す。水相に TEDGA を 加えた場合、軽ランタノイドでは分配比の減少が少ないが、重ランタノイドでは共存させる TEDGA 濃度が大きくなるほど分配比が大幅に低下する。特に、10 mM TEDGA 溶液の場合には中ラ ンタノイドで分配比の低下が非常に大きくなる。 次に、抽出剤として TDdDGA を用いて水溶性配位子共存下での抽出挙動の変化を同様に調べた。 Fig. 3.2.2-6 にマロンアミドを水溶性配位子として水相に加えてランタノイドを溶媒抽出した 試験結果を示す。マロンアミドを共存させた場合、分配比に大きな変化は観測されず、重ランタ ノイドがより高い分配比を示す傾向に変化はなかった。DOODA(C2)を水溶性配位子に用いた場合 (Fig. 3.2.2-7)、DOODA(C2)濃度が大きくなるほど軽ランタノイド及び重ランタノイドの分配比 が小さくなり、隣り合うランタノイド元素の相互分離が良くなった。アミド酸を用いた場合(Fig. 3.2.2-8)、軽ランタノイドから重ランタノイドにかけて分配比の差がほとんどなくなった。 TEDGA を用いた場合 (Fig. 3.2.2-9) 重ランタノイドの分配比が大きく減少するものの、軽ラン タノイドでは分配比の減少幅が小さく、全体としてランタノイドの相互分離は良くない。

Am/Cm の相互分離比が大きい抽出系は、DOODA(C8) - TEDGA 及び TDdDGA-DOODA(C2)の二つであ る。これらの抽出系での Am, Cm, ランタノイドの相互分離比をそれぞれ Table 3.2.2-1 及び Table 3.2.2-2 に示す。DOODA(C8) - TEDGA では、最も高い Am/Cm 分離比 3.65 が得られた。Am/Eu 及び Am/Gd などでも大きな分離比が得られる。その一方、Cm に対しては Eu および Gd の分配比がほぼ 等しく、相互分離比が小さい。TDdDGA-DOODA(C2)抽出系では、Am/Cm 分離比が 3.58 と大きな分 離比が得られた。Am および Cm の Eu や Gd に対する分離比も、6.6 以上の値が得られ、これらの イオンの相互分離化可能である。

(4) まとめ

ランタノイドの相互分離において、抽出剤がもつ選択性を向上させる抽出剤-水溶性配位子の 組み合わせとして、DOODA(C8)-TEDGA, DOODA(C12)-アミド酸, TDdDGA-DOODA(C2)を見出した。 特に DGA 系化合物と DOODA 系化合物による混合抽出でランタノイド相互分離のみならず、Am/Cm 分離においても高い分離比が得られた。このような分離比の向上は配位子のランタノイド元素に 対する抽出傾向の違いによるものであると考えられる。また、高いランタノイド相互分離比を与 える条件は、高い Am/Cm 分離比を与えることに繋がると考えられる。

3.2.2-2 高性能水溶性配位子の探索と物性評価

(1) 目的

本研究開発で実施している、疎水性抽出剤と水溶性配位子を併用する Am/Cm/Ln の相互分離に おいて、抽出剤と水溶性配位子が持つ金属元素に対する錯生成傾向の違いを上手く利用すること を考えている。すなわち、水溶性配位子の選定に当たっては抽出剤の抽出傾向とは逆の配位能を もつ化合物、即ち、DGA 抽出剤による溶媒抽出では軽 Ln に対してより強く錯生成する配位子を、 DOODA 抽出剤による溶媒抽出においては重 Ln に対してより強く錯生成する化合物を探索する。

先に述べたとおり、高い選択性を示す抽出剤-水溶性配位子の組み合わせとして、DOODA(C8) -TEDGA 等を見出してきた。より選択的に Am/Cm/Ln を分離可能な配位子の組み合わせを探索す る一環として、数種類の親水性アミド化合物の新規合成を試みた。合成した新規アミド配位子の 適用性を調べるため、TDdDGA 抽出剤または DOODA(C8) 抽出剤を用いた Ln の溶媒抽出に、水溶性 配位子として用い、分配比及び分離係数等の溶媒抽出特性を明らかにし、分離プロセスへの適用 性を検討する。

(2) 試験方法

試験対象とする水溶性配位子を硝酸水溶液に溶解し、ランタノイドイオンを加えて水溶液相と した。抽出剤である TDdDGA あるいは DOODA(C8)を n-ドデカンに溶解したものを有機相とした。 溶媒抽出に先立ち、有機相及び水相をそれぞれ硝酸および n-ドデカンと振り混ぜ、予備平衡に した。抽出操作は、両相を 25℃で 20 分間振とうして接触させて行った。試料溶液量は、水相お よび有機相各 1ml とした。抽出操作後の水相中の金属イオンを、Am, Cm については液体シンチレ ーション計数装置による放射能測定によって、非放射性元素のランタノイドについては ICP-AES (セイコーインスツルメント SPS3100) または ICP-MS (セイコーインスツルメント SPQ9200) に よって定量した。有機相中の金属イオン濃度は初期濃度と実測した水相中の濃度の差とし、分配 比を有機相中の金属濃度に対する水相中の金属濃度の比として計算して求めた。

(3) 結果および考察

① 新規合成水溶性配位子によるランタノイドの抽出挙動

新規に合成した化合物について、DGA 抽出剤および DOODA 抽出剤によるランタノイドの溶媒抽 出試験をそれぞれ実施し、水溶性配位子としての適用性を調べた。水溶性配位子の構造を Fig. 3.2.2-10 に記し、それぞれの結果を下にまとめた。

1) <u>NTA アミド</u>

抽出剤に TDdDGA を、水溶性配位子に NTA アミドを用いたランタノイドの溶媒抽出における分 配比を Fig. 3. 2. 2-11 に示す。TDdDGA のみによる抽出に比べ、NTA アミドを用いることにより特 に重ランタノイドで分配比が著しく低下し、中ランタノイドから重ランタノイドにかけて原子番 号の増大と共に分配比が小さくなった。この抽出傾向は DGA 抽出剤のそれとは逆傾向であるため、 Eu をピークとした山型の分配傾向を示している。重ランタノイドでは各元素の分配比の差が大 きくなり、選択性が向上している。水相中の NTA アミド濃度を増すと、ランタノイドの分配比は より低下する。

抽出剤として DOODA(C8)を用いた場合、Fig. 3. 2. 2-12 に示すとおり、重ランタノイドで分配比の低下が観測できたが、軽ランタノイドから中ランタノイドでは、水溶性配位子の効果はほとんどない。NTA アミドの濃度効果は小さく、軽ランタノイドから中ランタノイドでは分配比の NTA アミド濃度依存性はほとんど見られなかった。

2) <u>クエン酸アミド</u>

抽出剤に TDdDGA を、水溶性配位子にクエン酸アミドを用いたランタノイドの溶媒抽出試験の 結果を Fig. 3. 2. 2-13 に示す。クエン酸アミド濃度が 0. 1M までは、水溶性配位子の効果はほとん ど見られなかったが、0. 2M 共存させると全体的に分配比の低下が見られた。特に重ランタノイ ドでは分配比の減少が大きく、中ランタノイドから重ランタノイドにかけてより重いランタノイ ドで分配比が小さく、TDdDGA の抽出傾向と逆転している。原子番号に対して山型の抽出傾向を とるため、ランタノイド等の選択的な溶媒抽出には適用しづらいと考えられる。 D00DA(C8)抽出剤の場合、Fig. 3. 2. 2-14 に示すとおり、水溶液相中のクエン酸アミド濃度が増 すに従い分配比がより低下した。重ランタノイドで分配比の低下が比較的大きく、ランタノイド 間の相互分離が改善された。

3) <u>EDTA アミド</u>

抽出剤に TDdDGA を、水溶性配位子に EDTA アミドを用いた場合のランタノイドの抽出分配比を Fig. 3. 2. 2-15 に示す。水溶性配位子濃度が増すにつれランタノイドの分配比が低下するが、重 ランタノイドの分配比の低下がより著しい。0. 2M EDTA アミドでは、いずれのランタノイドの分 配比もほぼ等しくなり、ランタノイド相互の分離係数は小さい。抽出剤(TDdDGA)濃度依存性を 調べたところ、Fig. 3. 2. 2-15(b)に示すとおり、水溶性配位子濃度の低い 0. 1M EDTA アミドで中 〜重ランタノイドの分配比の低下がより大きいことが分かる。

抽出剤に DOODA(C8)を用いた場合のランタノイドの分離係数を Fig. 3. 2. 2-16 に示す。水溶性 配位子濃度が増すにつれ全ランタノイドで分配比が一様に低下し、分離係数の向上は見られない。 抽出剤濃度を変化させたところ、濃度の高い 0. 3M DOODA で、軽~中ランタノイドでは、EDTA ア ミドによる分配比の低下は小さく、ランタノイド元素によらず一様に低下するため、ランタノイ ド間の分離はほとんど変化しなかった。重ランタノイドでは、原子番号の大きな元素ほど EDTA アミドによる分配比の減少幅が大きく、これら元素の相互分離は向上する。

4) DTPA アミド

抽出剤に TDdDGA を、水溶性配位子に DTPA アミドを用いた場合のランタノイドの分配比を Fig. 3. 2. 2-17 に示す。DTPA アミド濃度の増加とともに分配比は大きく低下するものの、いずれ のランタノイド元素の分配比もほぼ等しく、ランタノイド相互の選択性の向上はほとんど見られ なかった。

抽出剤に DOODA(C8)を、水溶性配位子に DTPA アミドを用いた場合のランタノイドの分配比を Fig. 3. 2. 2-18 に示す。0. 2M までの DTPA アミド濃度では、軽〜重ランタノイドにかけて一様に分 配比が低下し、DTPA アミドによるランタノイド相互の分離係数の向上は見られなかった。0. 5M DTPA アミドでは重ランタノイドの分配比の減少がより大きくなり、相互分離が向上した。

5) <u>マロンアミド酸</u>

抽出剤に TDdDGA 又は DOODA(C8)を、水溶性配位子にマロンアミド酸を用いた Ln の溶媒抽出 の分配比を元素ごとに比較した図を Fig. 3. 2. 2-19 に示す。TDdDGA 抽出剤の場合、マロンアミ ド酸を 0. 5M 含む水相を用いると、軽 Ln で分配比の低下がみられた。ただし、その度合いは比 較的小さい。DOODA(C8) 抽出剤の場合、水相にマロンアミド酸を共存させても分配比はほとん ど変化しなかった。以上のことから、マロンアミド酸の配位能は小さく、Ln を逆抽出するた めの水溶性配位子としての効果はほとんどない。

6) HIDAA

水溶性配位子として HIDAA を水相に共存させて Ln を溶媒抽出した結果を、Fig. 3. 2. 2-20 に

示す。TDdDGA 抽出剤の場合、軽 Ln では分配比はわずかに減少したのみであったが、Dy 以降の 重 Ln では、原子番号が大きくなるにつれ分配比が顕著に減少した。DOODA(C8)では、水溶性配 位子を共存させない場合でも原子番号が大きくなるにつれ分配比が減少するが、HIDAA を併用 することにより重 Ln での分配比の減少幅がより大きくなり、相互分離比が若干大きくなった。 以上の結果は、HIDAA は重 Ln とより強く錯生成することを示しているが、相互分離比の大幅 な向上が見られないことから適用性は低いと考えられる。

7) HEDTAA

水溶性配位子として HEDTAA を用いた Ln の抽出分配比を Fig. 3. 2. 2-21 に示す。TDdDGA 抽出 剤の場合は、Ho 以降の重 Ln でわずかに分配比の減少が観測されるものの、軽から中 Ln にお いて分配比はほとんど変化しなかった。DOODA(8)の場合、全ての Ln 元素で分配比が減少した が、その減少の度合いには差がなく、Ln 相互の分離は向上しなかった。以上のことから、 HEDTAA は本研究開発における水溶性配位子としての適用性は低いと考えられる。

8) EDDPA

水溶性配位子として EDDPA を用いた Ln の抽出分配比を Fig. 3. 2. 2-22 に示す。TDdDGA 抽出 系では、全ての Ln 元素で分配比の有意な減少が見られ、特に Dy 以降の重 Ln での分配比の減 少が顕著であった。DOODA(C8)の場合も全 Ln で分配比の減少を観測した。しかし、その減少の 度合いは Ln 元素の種類によらずほぼ一定であり、相互分離の向上は見られなかった。以上の ことから、EDDPA は水溶性配位子として適用しても、相互分離の選択性向上は期待できないと 結論した。

9) <u>水溶性フランアミド</u>

水溶性配位子として水溶性フランアミドを用いた Ln の抽出分配比を Fig. 3. 2. 2-23 に示す。 TODGA 抽出剤では全ての Ln で分配比が減少したが、その減少幅はわずかで相互分離の向上は 見られなかった。DOODA(C8)抽出系の場合、軽~中 Ln で分配比が減少したが、DOODA(C8)の抽 出傾向がより大きな原子番号の Ln に対し低い分配比を示すため、水溶性フランアミドを併用 することにより相互分離は低下した。以上のことから水溶性フランアミドは水溶性配位子とし ての適用性は低い。

10) <u>EDDAA</u>

水溶性配位子として EDDAA を用いた Ln の抽出分配比を Fig. 3. 2. 2-24 に示す。TDdDGA 抽出 系では全 Ln で分配比が低下したが、重 Ln で分配比のより大きな低下がみられた。DOODA(C8) 抽出系では、全ての Ln で分配比の低下がみられたが、その度合いは TDdDGA 抽出系に比べて小 さく、相互分離比の向上は見られなかった。以上のことから EDDAA の適用性は低いと結論した。

11) CEAA

水溶性配位子として CEAA を用いた Ln の溶媒抽出分配比を Fig. 3. 2. 2-25 に示す。TDdDGA 抽

出系では軽 Ln で分配比の低下が比較的大きかったが、相互分離はほとんど向上しない。 DOODA(C8)では、全 Ln で分配比が一様に減少したため、相互分離は向上しなかった。このため CEAAの水溶性配位子としての適用性は低いと結論した。

12) EDEEAA

水溶性配位子として EDEEAA を用いた Ln の抽出分配比を Fig. 3. 2. 2-26 に示す。TDdDGA 抽出 剤の場合、全 Ln で分配比が低下したが、軽及び重 Ln 特に分配比が低くなり、中 Ln 領域で相 互分離がほとんどできない。DOODA (C8) 抽出系では、全ての Ln で分配比が減少したが、その度 合いは一様であり、Ln 相互の分離は向上しなかった。以上のことから、EDEEAA は逆抽出分離 用の水溶性配位子としての適用性は低いと結論した。

13) CIAA

水溶性配位子として CIAA を用いた Ln の抽出分配比を Fig. 3. 2. 2-27 に示す。軽 Ln 分配比が 低下したため、一部の中 Ln で相互分離比が向上した。DOODA(C8)抽出系では、全ての Ln で分 配比が低下し、特に重 Ln の分配比は大幅に低下した。CIAA は重 Ln に、DOODA(C8)は軽 Ln に 対して配位能が高く、相互分離比が向上した。

14) PIAA

水溶性配位子として PIAA を用いた Ln の抽出分配比を Fig. 3. 2. 2-28 に示す。重 Ln で分配比 の低下が比較的大きくなったため、軽 Ln と重 Ln の相互分離ができない。DOODA(C8)抽出系の 場合、全ての Ln で分配比が低下し、特に Gd 以降の元素で分配比の低下が顕著であった。本実 験項目で試験を実施した新規水溶性配位子の中で、DOODA(C8)抽出系で最も大きな La/Gd 相互 分離比を示す抽出系であった。

15) <u>AIAA</u>

水溶性配位子として AIAA を用いた時の Ln の抽出分配比を Fig. 3. 2. 2-29 に示す。TDdDGA 抽 出系の場合、全 Ln で分配比がわずかに減少したのみで、相互分離の向上は見られなかった。 D00DA(C8)抽出系の場合も全 Ln で分配比が低下するものの、その度合いは一様であり、相互分 配比の向上は見られなかった。以上のことから、AIAA の適用性は低いと結論した。

② Am/Cm/Ln 相互分離

アミド酸および4種類の新規合成水溶性配位子を用いた溶媒抽出におけるAm及びCmの抽出分 配比と、Am/Cm分離比をTable 3.2.2-3 にまとめた。アミド酸を用いた場合、DGA 抽出剤に対し ては分離係数が低下したが、DOODA(C12)抽出剤に対してはAm/Cm分離係数が向上する。これはラ ンタノイドイオンの抽出傾向とも一致する結果である。NTAアミドの場合、DOODA 抽出剤及び DGA 抽出剤ともにAm/Cm分離比が向上した。NTAアミドが重ランタノイドに対して高い選択性を 持つ傾向とも一致する結果である。クエン酸アミドの場合、DOODA 抽出剤、DGA 抽出剤ともに Am/Cm分離係数の向上が見られたが、NTAアミドと比較するとその増加幅は小さい。EDTAアミド の場合、DOODA 抽出剤に対しては若干の Am/Cm 分離比の向上が見られた。DGA 抽出剤に対しては、 Am/Cm 分離係数が大きく向上したが、原子番号の大きい Cm の分配比がより高くなった。DTPA ア ミドの場合、DOODA 抽出剤に対しては若干の Am/Cm 分離比の向上が見られたが、DGA 抽出剤に対 しては分離比の向上は見られなかった。

新規に合成した水溶性配位子と TDdDGA 抽出剤及び DOODA(C8) 抽出剤による溶媒抽出系での Ln の相互分離比を Table 3.2.2-4 及び Table 3.2.2-5 にそれぞれ示す。DOODA(C8) 抽出系において、 HIDAA、PIAA 水溶性配位子などで比較的高い Nd/Sm 相互分離比を示したが、DOODA(C8) 抽出剤- TEDGA 水溶性配位子による抽出系を上回る相互分離比は得られなかった。

Table 3.2.2-6 及び Table 3.2.2-7 に、新規合成した水溶性配位子と TDdDGA 抽出剤及び DOODA (C8) 抽出剤による Am, Cm の溶媒抽出分配比をしめす。TDdDGA 抽出剤との組み合わせを用い た場合に、HEDTAA や水溶性フランアミドで3を超える Am/Cm 相互分配比を得た。

NTA アミドーDGA 溶媒抽出系

NTA アミド抽出剤と TEDGA 水溶性配位子による Ln の溶媒抽出結果を Fig. 3. 2. 2-30 に示す。 NTA アミドは軽 Ln とより強く配位する傾向がある。5M HNO₃からの Ln の抽出では、原子番号順 に分配比が低下し、この傾向が特に軽 Ln で顕著であるが、中~重 Ln ではその差が小さくなった。 水相に TEDGA 水溶性配位子を共存させた場合、全 Ln で分配比が低下したが、特に中から重 Ln で の分配比の低下が大きく、重 Ln とより強く錯生成する TEDGA の特徴が表れている。このため、 中 Ln 領域で分配比の差が拡大しており相互分離が向上している。

NTA アミド抽出剤-TEDGA 水溶性配位子抽出系での Am/Cm の分配比測定の結果と、それから求めた相互分離比を Table 3.2.2-8 に示す。水溶性配位子を用いない場合、NTA アミド抽出剤による Am/Cm の相互分離比は、2 未満と小さい。これに対し水溶性配位子として TEDGA を用いた場合、Am, Cm とも分配比が低下するが、特に Cm の分配比の低下が著しく、Am/Cm 相互分離比は 4M HNO₃ で 5.0 と大幅に向上した。

一方、水溶性配位子として NTA アミド化合物を、抽出剤として DGA 化合物を使用する場合についても Ln の抽出挙動を調べた。抽出剤として TDdDGA を、水溶性配位子として NTA アミド(C2)のみを用いた場合、Ln の分配比は水溶性配位子を用いない場合とほとんど変化なく、水溶性配位子効果は見られなかった。Fig. 3. 2. 2-31 に、水溶性配位子として NTA アミド(C2) と DOODA(C2)を 共に用いて行った Ln の溶媒抽出の分配比を示す。NTA アミド(C2)の濃度を 0.05M から 0.5M まで 変化させても分配比の変化はあまり見られず、元素ごとの分配比の差にも変化がなく、相互分離 の向上は見られなかった。Table 3. 2. 2-8 に示した NTA アミド(C2)+DOODA(C2)混合水溶性配位子 と TDdDGA 抽出剤による Am/Cm の相互分離比も、NTA アミド(C2)の共存による選択性の向上は全 く見られなかった。

NTA アミド抽出剤による An 及び Ln の溶媒抽出挙動の硝酸依存性を調べたところ、希硝酸から Am 及び Cm が選択的に抽出されることを見出した。Table 3.2.2-9 に、NTA アミド抽出剤による 0.2M HNO₃ からの An 及び Ln の抽出分配比を示す。Am 及び Cm の分配比が Ln に比べて高く、 Am, Cm/Ln 相互分離比も大きい。

次に、相互分離比を向上させる目的で、TEDGA 水溶性配位子を水相に加えた溶媒抽出系での分

配比を調べた。TEDGA 水溶性配位子濃度を変化させた時の、Am 及び Cm の抽出分配比を Table 3.2.2-10 に示す。TEDGA を用いない場合に比べ、TEDGA を水相に加えることにより分配比が大幅 に低下する。特に Cm の分配比の低下が著しく、Am/Cm の相互分離比が大幅に向上し、最大で 6.5 の相互分離比が得られた。

(4) まとめ

合成したアミド化合物(NTA アミド、クエン酸アミド、EDTA アミド、DTPA アミド)及びアミ ド酸は、重ランタノイドとより強く錯生成するため、DOODA 抽出剤を用いるときに重ランタノイ ドの相互分離比が向上する。また、DOODA 抽出剤との組み合わせで Am/Cm の相互分離比が向上す る。一方、配位傾向が同じ TDdDGA に対しては分離比の向上は見られない。また、4 種のアミノ ポリアセトアミドは、クエン酸アミド ≥ NTA アミド>EDTA アミド>DTPA アミドの順に重ランタ ノイドに対する配位能が高いことが分かる。さらに、数種類のアミド化合物等を新規に合成し、 水溶性配位子として An 及び Ln の溶媒抽出を行ったが、良好な性能を見出すに至らず、相互分離 への適用性は低い。

これまでに調べた抽出剤-水溶性配位子のうち、比較的高い Am/Cm 相互分離比を与える組み合わせは、DOODA(C8)-TEDGA 及び TDdDGA-DOODA(C2)の二つであり、およそ 3.6 の値が得られた。 さらに、抽出剤-水溶性配位子を用いる Am/Cm/Ln の相互分離に適した溶媒抽出系として、NTA アミド抽出剤-TEDGA 水溶性配位子の組み合わせを見出した。Am/Cm 分離比は最高 6.5 を示した。

3.2.2-3 抽出剤及び水溶性配位子の安定性評価

(1) 目的

Am、Cm、及びランタノイド元素を相互に分離する抽出系として、軽ランタノイドと相互作用の 強い DOODA 系配位子と、重ランタノイドと相互作用の強い DGA 系配位子との組み合わせによる混 合抽出系が有望であることを見出した。本研究では、高い放射線場である実プロセスへの適用性 を検討する上で、最も重要な指標のひとつである配位子の安定性について評価することを目的と する。

(2) 試験方法

① 耐放射線性試験

あらかじめ 3.0 M 硝酸と予備平衡した 3 種類の抽出溶媒(0.1M TODGA/ドデカン、0.1M TDdDG/ ドデカン、0.1M DOODA(C12)/ドデカン)をガラスバイアルに入れ、日本原子力研究開発機構高崎 量子応用研究所コバルト 60 照射施設を利用して、室温のもと断続的に y 線を照射した。Co-60 y 線源からの距離により吸収線量率を調整することが可能で、本試験では、5 kGy/h の吸収線量率 で最大 113 時間照射した。

照射後試料については、その一部を内部標準として TBP を添加したアセトンで希釈した後、島 津製作所製の水素炎イオン検出器(FID)が附属したガスクロマトグラフ(GC)質量分析装置(GCMS-QP2010Plus)を用いて分析するとともに、抽出能に与える放射線影響を調べるための抽出実験に 供した。得られた試料の GC 分析等を行った。

2 耐酸性試験

①で用いた抽出溶媒と同じ組成のドデカン溶液3種類と、等量の3.0 M 硝酸水溶液とをガラス バイアルに入れ、室温及び55±1 °C に設定したオイルバス中で11 日間にわたってスターラーを 用いて十分に両相が混合するように撹拌した。4 日目、8 日目、11 日目に有機相のみサンプリン グを行い、①と同様の手順でGC 分析を行った。

(3) 結果及び考察

① 耐放射線性試験

1) 抽出剤の耐放射線性

照射後のドデカン溶液中に含まれる各抽出剤の濃度を FID 検出器で測定し、吸収線量に対して プロットしたグラフを Fig. 3. 2. 2-32 に示す。TODGA, TDdDGA, DOODA (C12) いずれの抽出剤も、 吸収線量の増加に応じて抽出剤の濃度が減少しており、その減衰曲線の傾きはほぼ類似する結果 が得られた。この図から、TODGA と TDdDGA を比べてみてジグリコールアミドを基本骨格とする ジアミド化合物の耐放射線性は N 置換基のアルキル鎖の長さに依らないこと、及び TDdDGA と DOODA (C12) の違いのように中心骨格に位置するエーテル酸素の数には大きく依存しないこと等が わかった。

Fig. 3. 2. 2–33 には、 γ 線照射によって劣化した各種抽出剤を用いて硝酸水溶液から Nd を抽出 した結果を示す。ここでは、比較的抽出能の高い TODGA を抽出剤に用いた際には水相中硝酸濃度 を 1.0 M とし、TDdDGA 及び DOODA (C12)を抽出剤に用いた際には、水相中硝酸濃度を 3.0 M とし た。いずれの抽出剤においても分配比が吸収線量の増加に応じて減少しており、その傾向にほと んど差がないことがわかった。 γ 線吸収線量に従い Nd 分配比が減少したのは、放射線分解によ って抽出剤濃度が減少したためと考えられる。

なお、本試験では大線量のγ線を照射して試験したが、実プロセスでの吸収線量は1 サイクル あたり 5 kGy 程度と推定され[1]、数十サイクル相当の吸収線量(100 kGy 程度)では、抽出能 にほとんど影響しないと言える。

2) 水溶性配位子の耐放射線性

10 mM TEDGA の水溶液、3 M 硝酸水溶液にそれぞれγ線を照射した後の TEDGA 濃度を吸収線量 に対してプロットした結果を Fig. 3. 2. 2-34 に示す。

水溶液中の配位子濃度は、照射量に従って徐々に減衰しており、10 kGy の照射で約 30%、20 kGy の照射で約 50%の分解が観測された。一般に、溶液中の放射線分解反応は、溶質そのものが 直接分解するよりも溶媒からの間接効果によって溶質が分解する割合の方が圧倒的に大きい。こ の実験では、水溶液中の配位子濃度が 10 mM と低いことから、水から受ける間接効果の割合が非 常に大きいために、分解しやすくなったものと考えられる。

さらに、Fig. 3. 2. 2-34 に示す減衰曲線では、水溶液中に共存する硝酸の有無による大きな違い は認められなかったことから、硝酸が TEDGA の放射線分解を促進する効果はほとんどないことが 示唆された。

3) 配位子構造と放射線分解との相関

本事業でこれまで取り扱ってきた各種配位子のうち、特に有用な DGA 系、DOODA 系、NTA アミ ド系の配位子について、それぞれドデカンに溶解可能な疎水性配位子(抽出剤)と水溶性配位 子の耐放射線性を比較した。Fig. 3. 2. 2-35 は、0.1 M 濃度の TODGA、TDdDGA、DOODA(C12)、及 び NTA アミド(C6)のドデカン溶液にそれぞれ y 線を照射した後の、吸収線量に対する抽出剤濃 度の変化をプロットしたグラフである。いずれの抽出剤も、吸収線量の増加に応じて抽出剤の 濃度が減少しており、その減衰曲線の傾きはほぼ一致する結果が得られた。従って、TODGA と TDdDGA とで差がないことから耐放射線性は N 置換基のアルキル鎖の長さに依らないこと、また 中心骨格の構造が異なるアミド化合物でも耐放射線性がほとんど変わらないことから、DGA 系、 DOODA 系、NTA アミド系の抽出剤については、耐放射線性と構造の違いとの間に相関関係は特に 認められないことがわかった。Fig. 3. 2. 2-36 には、0.1 M 濃度の TEDGA、DOODA(C2)、及び NTA アミド(C2)の水溶液について、放射線分解による配位子濃度の減衰曲線を示す。Fig. 3. 2. 2-35 に比べ減衰曲線の傾きがやや大きいものの、同様に DGA 系、DOODA 系、NTA アミド系の構造の違 いによる耐放射線性の違いは認められなかった。

以下に記す耐放射線性に及ぼす濃度依存性、並びに希釈媒体や共存硝酸の影響については、 これらの配位子のうち DOODA 系配位子を代表例としてとりあげる。

4) 配位子濃度と放射線分解との相関

Fig. 3. 2. 2-37 は、配位子濃度 0.1 M と 10 mM の DOODA(C12)のドデカン溶液に γ線を照射した 後の初期濃度に対する配位子濃度の比、つまり溶液中に残っている配位子の残存率を吸収線量 に対してプロットしたものである。図より、初期濃度が低いほど、減衰曲線の傾きが大きいこ とがわかる。これは、溶媒であるドデカンの放射線分解で生じた中間活性種が溶質である配位 子と反応することにより配位子の放射線分解が進行するといった間接効果によるものと考えら れる。

Fig. 3. 2. 2-38 には、DOODA (C2)の水溶液中での放射線分解における配位子濃度依存性を示す。 ドデカン溶液の場合と同様に、配位子の初期濃度が低いほど溶媒の間接効果により水溶液中の DOODA (C2)の放射線分解が進行しやすくなる結果が得られた。

5) 放射線分解の希釈媒体の影響

上述した 1)構造との相関性と 2)濃度依存性の項で図示した減衰曲線(Fig. 3. 2. 2-35~38)の ドデカン溶液中の結果と水溶液中の結果とをそれぞれ比較すると、後者の減衰曲線の傾きの方 が前者のものより大きいことがわかる。ここでは、同一の配位子 DOODA(C2)をドデカンと水に 同じ濃度でそれぞれ溶解したサンプルについて、放射線分解による減衰曲線を比較し、希釈媒 体の違いによる影響を調べた。その結果、Fig. 3. 2. 2-39 に示すように、ドデカン溶液中よりも 水溶液中での分解が著しいことが明らかとなった。これは、ドデカンよりも水の方が、配位子 の放射線分解に及ぼす溶媒の間接効果が大きいことを示唆するものである。

6) 共存硝酸の影響

Fig. 3. 2. 2-40 には、0.1 M DOODA(C12)のドデカン溶液の放射線分解における共存硝酸の有無 による違いを示す。有機相中に硝酸が共存する系は、有機相をあらかじめ 3.0 M 硝酸水溶液と 十分に予備平衡することで調製した。図より、減衰曲線はほとんど一致していることから共存 硝酸の有無による違いは認められなかった。

一方、Fig. 3. 2. 2-41 には、10 mM DOODA(C2)を水と 3.0 M 硝酸水溶液のそれぞれに溶解した 水溶液の放射線分解における共存硝酸の有無による違いを示す。硝酸水溶液の方が、若干分解 が進行しやすい傾向は見られるものの共存硝酸の有無による大きな違いは認められなかった。 この結果から、共存する硝酸には DOODA(C2)の放射線分解を促進する効果はほとんどないもの と言える。

2 耐酸性試験

1) 抽出剤の耐酸性

Fig. 3. 2. 2-42 には、3.0 M 硝酸水溶液との撹拌によるドデカン中 TODGA の濃度変化を経過日数 に対してプロットした。図より、室温で撹拌した抽出溶媒中の TODGA 濃度は 11 日間でほとんど 変動はないが、55±1°C で撹拌すると、最大で約 20%の減少が見られた。このことは、撹拌によ り TODGA 抽出剤は室温ではほとんど分解していないが、55±1°C に加温した条件では酸分解しや すくなることを示す。0.1 M TDdDGA /ドデカン溶液、及び 0.1 M DOODA(C12) /ドデカン溶液に ついても、同様の実験を行った。

Fig. 3. 2. 2-43 及び Fig. 3. 2. 2-44 には、3.0 M 硝酸水溶液との撹拌によるドデカン中 TDdDGA 及び D00DA(C12)の濃度変化を経過日数に対してプロットした図を示す。TODGA の場合と同様に、 室温ではほとんど分解しないものの、55±1℃に加温した条件では酸による分解が進行し、11 日 経過後 20%程度の濃度減少が観測された。

2) 水溶性配位子の耐酸性

硝酸水溶液中の水溶性配位子の安定性を評価するため、10 mM TEDGA/3 M 硝酸水溶液を冷蔵庫 内(7±1°C)、室温下(25±2°C)、湯浴中(50±2°C)で保管し、異なる温度での安定性を比較 した。Fig. 3. 2. 2-45 に、サンプルを調製した日から起算した1週間の硝酸水溶液中 TEDGA 濃度 の経時変化を示す。冷蔵庫内ではほぼ安定であったのに対し、室温下ではゆっくりと分解が進行 し7 日目には 20%近くが分解することがわかった。さらに、加熱した状態では分解が速まり 1 日経過後でも 50%以上が分解してしまう結果となった。

比較のため、10 mM TEDGA/水溶液についても同様の条件で湯浴中加熱したが、ほとんど全く分解しなかった。このことから、水溶液中の TEDGA は熱で分解することはないものの、硝酸が共存する系では、温度が高いほど分解反応が促進されることがわかった。

3) 抽出溶媒中に混在する酸による影響

0.1 M DOODA(C12)のドデカン溶液と同量の 3 M 硝酸水溶液とを十分に混合するように撹拌し続けたサンプルから分取して測定した有機相中の DOODA(C12)濃度の経時変化を、Fig. 3.2.2-46 に

示す。図より、室温(25±2℃)で撹拌した溶液中の DOODA(C12)濃度は 11 日間でほとんど変動 はなかったが、55±1℃に加温した状態で撹拌すると、最大で約 20%の濃度減少が見られた。よ って、ドデカン溶液中の DOODA(C12)は室温ではほとんど酸分解しないものの、55±1℃に加温し た条件ではやや酸分解しやすくなることがわかった。

Fig. 3. 2. 2-47 には、10 mM DOODA(C2)の 3 M 硝酸水溶液を、冷蔵庫内(7±1℃)、室温下(25 ±2℃)、及び 50±2℃の加温状態で静置したサンプル中の DOODA(C2)濃度の経時変化を示す。冷蔵庫内ではほぼ安定であったのに対し、室温下ではゆっくりと分解が進行し7 日目には 20%近くが分解することがわかった。さらに、加熱した状態では分解が速まり 1 日経過後でも 50%以上が分解してしまう結果となった。比較のため、10 mM DOODA(C2)の水溶液についても、同様の条件で湯浴中加熱したが、ほとんど全く分解しなかった。このことから、水溶液中の DOODA(C2) は熱で分解することはないものの、硝酸が共存する系では、温度が高くなるほど酸による分解反応が進行しやすくなることがわかった。

(4) まとめ

抽出剤及び水溶性配位子の安定性を評価するため、疎水性、親水性 DGA、DOODA 化合物の耐放 射線性試験及び耐酸性試験を実施した。

抽出剤の耐放射線性試験では、吸収線量の増加に応じて抽出剤濃度及び Nd の分配比がともに 減少したが、実プロセスの数十サイクル相当の吸収線量(100 kGy 程度)では、抽出能にほとん ど影響しないことを確認できた。また、TODGA、TDdDGA、DOODA(C12)の耐放射線性にほとんど差 がないことから、ジアミド化合物の耐放射線性は N 置換基のアルキル鎖の長さ、及び中心骨格に 位置するエーテル酸素の数には大きく依存しないことがわかった。これらの配位子の代表例とし て DOODA 系の抽出剤と水溶性配位子について、耐放射線性に及ぼす配位子濃度依存性、希釈媒体 や共存硝酸の影響などより詳細な検討を行った。その結果、ドデカン溶液中、水溶液中ともに初 期濃度が低いほど吸収線量に対する配位子濃度の変化、つまり減衰曲線の傾きが大きくなること がわかった。これは、放射線分解に及ぼす溶媒の間接効果によるもので、ドデカン溶液中よりも 水溶液中での分解がより著しいことから、ドデカンよりも水の方がより間接効果が大きいことが 示唆された。さらに、配位子の放射線分解に及ぼす共存硝酸の影響についても検討した結果、有 機相、水相ともに共存硝酸の有無による減衰曲線の違いはほとんど認められなかったことから、 共存する硝酸には放射線分解を促進する効果はほとんどないものと言える。

耐酸性試験の結果から、硝酸水溶液中の TEDGA は、温度が高いほど共存する硝酸によって配位 子の分解が進行する。室温下でもゆっくりと分解してしまうため、分離試験の際には溶液調製後 の経時変化に注意を払い、溶媒洗浄の必要もあると思われる。分配比を高く維持するための低温 での運転も検討の余地がある。さらに、耐放射線性試験の結果から、配位子濃度が低い場合、溶 媒からの間接効果を強く受け分解しやすくなることから、実際の分離プロセスへ適用するために は、系内に TEDGA を補充するなどの措置を講ずる必要があると考えられる。

参考文献

[1] S. Tachimori, H. Nakamura, "Radiation Damage of Organic Extractant in Partitioning of High-Level Liquid Waste, (II)" J. Nucl. Sci. Tech., 16, 363 (1979).

	D		SF	
		Am/Ln(Ln/Am)	Cm/Ln (Ln/Cm)	La/Gd
La	0.84	(11.2)	(40.8)	35.1
Nd	0.26	(3.46)	(12.6)	
Sm	0.0448	1.68	(2.17)	
Eu	0.029	2.59	(1.41)	
Gd	0.0239	3.14	(1.16)	
Am	0.0751		3.65	
Cm	0.0206			

Table 3.2.2-1 高選択的な抽出系による MA 及び Ln の分離比 水相:10mM TEDGA + 3M HNO₃, 有機相:0.2M DOODA(C8)/n-ドデカン

Table 3.2.2-2 高選択的な抽出系による MA 及び Ln の分離比 水相:0.4M DOODA(C2) + 3M HNO3, 有機相:0.1M TDdDGA /n-ドデカン

	D		SF	
		Ln/Am(Am/Ln)	Ln/Cm(Cm/Ln)	La/Gd
La	0.007	(50)	(179)	1956
Nd	0.132	(2.65)	(9.52)	
Sm	3.076	8.78	2.45	
Eu	8.286	23.6	6.6	
Gd	13.69	39.1	10.9	
Am	0.3504		3.58	
Cm	1.256			

Table 3.2.2-3 各種水	容性配位子を用いた溶媒抽出における Am/Cm 分配比及で	バ分離比
-------------------	-------------------------------	------

水相	有機相 分配比 分配比		2比	分離比	
水溶性配位子及び濃度	HNO ₃ 濃度(M)	抽出剤及び濃度	Am	Cm	Am/Cm (Cm/Am)
_	1	0.08M TDdDGA	7.37	14. 1	0.52 (1.9)
_	5	0. 3M DOODA(C12)	48	33. 7	1.42
0.5Mアミド酸	3	O. 1M TODGA	200. 3	221.7	0.9 (1.1)
0.5Mアミド酸	3	0. 2M DOODA(C12)	1.56	0. 877	1.8
0.5Mアミド酸	4	0. 2M DOODA(C12)	4. 5	2. 43	1.9
0.2M NTA アミド	3	0.1M TODGA	301.3	111.1	2.7
0.2M NTAアミド	3	0. 2M DOODA(C8)	6. 7	3. 11	2. 2
0.2M クエン酸アミド	3	O. 1M TODGA	572	250. 1	2.3
0.2M クエン酸アミド	3	0. 3M DOODA(C8)	3.9	2. 27	1.7
0.2M クエン酸アミド	4	0. 3M DOODA(C8)	4. 33	2. 25	1.9
0.2M EDTAアミド	3	O. 1M TODGA	74. 6	236	0. 32 (3. 16)
0.2M EDTAアミド	3	0. 2M DOODA(C8)	2. 81	1. 64	1. 72
0.1M DTPA アミド	3	O.1M TODGA	97. 8	119. 5	0. 82 (1. 22)
0.1M DTPA アミド	3	0. 2M DOODA(C8)	12. 4	6. 55	1.89

	Table 3.2.2-4	新規水溶性配位子と	TDdDGA を用いた	Ln 溶媒抽出の相互分離比
--	---------------	-----------	-------------	---------------

		水柞	B	有機相	SF	
		水溶性配 位子濃度 (M)	硝酸濃 度(M)		La/Gd (Gd/La)	Nd/Sm (Sm/Nd)
	水溶性配位 子なし	_	3	0.1M TDdDGA	0.557 (1.79)	1.24
	水溶性配位 子なし		1	0.1M TDdDGA	0.120 (8.4)	0.455 (2.2)
1	マロンアミド 酸	0.5	3	0.1M TDdDGA	0.675 (1.48)	1.19
2	HIDAA	0.5	3	0.1M TDdDGA	0.786 (1.27)	1.60
3	HEDTAA	0.5	3	0.1M TDdDGA	0.573 (1.74)	2.04
4	EDDPA	1	3	0.1M TDdDGA	0.832 (1.20)	1.31
5	水 溶 性 フラ ンアミド	0.1	1	0.1M TODGA	0.335 (2.98)	0.811 (1.23)
6	EDDAA	0.4	3	0.1M TDdDGA	1.46	1.46
7	CEAA	0.5	3	0.1M TDdDGA	0.526(1.90)	0.977 (1.02)
8	EDEEAA	0.5	3	0.1M TDdDGA	0.460 (2.17)	0.914 (1.09)
9	CIAA	0.5	3	0.1M TDdDGA	0.441 (2.27)	0.890 (1.12)
10	PIAA	0.5	3	0.1M TDdDGA	0.422 (2.37)	0.766 (1.31)
1	AIAA	0.5	3	0.1M TDdDGA	0.385 (2.60)	0.324 (3.09)

		水相		SF		
		水溶性配位子 濃度(M)	硝酸濃度 (M)	La/Gd	Nd/Sm	
	水溶性配位子 なし		3	3.48	1.64	
1	マロンアミド酸	0.5	3	4.08	1.71	
2	HIDAA	0.5	3	6.53	1.92	
3	HEDTAA	0.5	3	5.26	1.56	
4	EDDPA	1	3	4.95	1.76	
5	水溶性フランア ミド	0.5	3	3.93	1.23	
6	EDDAA	0.4	3	5.34	1.75	
7	CEAA	0.5	3	7.41	1.67	
8	EDEEAA	0.5	3	5.84	1.77	
9	CIAA	0.5	3	9.00	1.87	
10	PIAA	0.5	3	7.82	1.89	
1	AIAA	0.5	3	4.72	1.55	

Table 3.2.2-5 新規水溶性配位子と DOODA(C8)を用いた Ln 溶媒抽出の相互分離比

有機相: 0.2M DOODA(C8)

		水溶性配位子 濃度(M)	D(Am)	D(Cm)	SF(Am/Cm) [SF(Cm/Am)]
	水溶性配位子なし*1	_	7.37	14.1	[1.9]
1	マロンアミド酸	0.5	103	123	[1.19]
2	HIDAA	0.5	156	122	1.28
3	HEDTAA	0.5	156	50.7	3.08
4	EDDPA	0.3	106	66.3	1.60
5	水溶性フランアミド	0.5	590	190	3.11
6	EDDAA	0.4	62.7	75.7	[1.21]

Table 3.2.2-6 新規水溶性配位子と TDdDGA を用いた Am 及び Cm 溶媒抽出の相互分離比

有機相: 0.1M TODGA (n-dodecane)

水相:3M HNO3

*1 0.08M TDdDGA /1M HNO3

Table 3.2.2-7 新規水溶性配位子と DOODA(C8)を用いた Am 及び Cm 溶媒抽出の相互分離比

		水溶性配位子 濃度(M)	D(Am)	D(Cm)	SF(Am/Cm) [SF(Cm/Am)]
	水溶性配位子なし*1	—	48	33.7	1.42
1	マロンアミド酸	0.5	7.90	3.37	2.34
2	HIDAA	0.5	4.27	1.67	2.56
3	HEDTAA	0.5	3.83	2.58	1.48
4	EDDPA	0.3	3.69	2.02	1.83
5	水溶性フランアミド	0.5	17.3	8.68	1.99
6	EDDAA	0.5	2.35	2.60	[1.1]

有機相: 0.2M DOODA(C8) (n-dodecane)

水相:3M HNO3

*1 0.3M DOODA(C12) /5M HNO₃

有機相	水相	<i>D</i> (Am)	<i>D</i> (Cm)	SF(Am/Cm)	SF(Cm/Am)
0.5M NTA アミド	3M HNO ₃	0.62	0.75	0.83	
0.5M NTA アミド	4M HNO ₃	1.05	0.54	1.95	
0.5M NTA アミド	5M HNO ₃	0.77	0.43	1.78	
0.5M NTA アミド	5mM TEDGA∕ 4M HNO₃	0.13	0.03	4.97	
0.5M NTA アミド	5mM TEDGA∕ 5M HNO₃	0.1	0.04	2.48	
0.1 M TDdDGA	0.4M DOODA(C2)/ 3M HNO ₃	0.35	1.26	0.28	3.58
0.1 M TDdDGA	0.05M NTA アミド(C2) +0.2MDOODA(C2) / 3M HNO ₃	1.31	4.23	0.31	(3.23)
0.1 M TDdDGA	0.5M NTA アミド(C2) +0.2M DOODA(C2) / 3M HNO ₃	0.38	1.16	0.33	(3.01)

Table 3.2.2-8 NTA アミド化合物-DGA 化合物溶媒抽出系における Am/Cm の相互分離

元素	D	SF(Am)	SF(Cm)
La	0.665	52.3	31.4
Nd	1.08	32.2	19.4
Sm	1.02	34.1	20.5
Eu	0.774	45.0	27.0
Gd	0.488	71.3	42.8
Am	34.8	_	0.601
Cm	20.9	1.67	_

Table 3.2.2-9 NTA アミド抽出剤による希硝酸溶液からの Am, Cm 及び Ln の抽出分配比

水相: 0.2M HNO3

有機相: 0.2M NTAアミド(C8) (n-dodecane)

Table 3.2.2-10 NTA アミド抽出剤-TEDGA 水溶性配位子による Am 及び Cm の抽出分配比

TEDGA 濃度 / mM	<i>D</i> (Am)	<i>D</i> (Cm)	SF(Am/Cm)
_	102	61.4	1.66
2	15.9	2.77	5.74
5	4.66	0.77	6.05
10	1.56	0.24	6.50
20	0.27	0.08	3.38

水相: 0.2M HNO3 + TEDGA

有機相:0.5M NTAアミド(C8) (n-dodecane)



Fig. 3.2.2-1 ランタノイドの溶媒抽出試験に用いた疎水性、水溶性配位子



Fig. 3.2.2-2 DOODA(C12)抽出剤とマロンアミド水溶性配位 子によるランタノイドの溶媒抽出分配比の比較



Fig. 3.2.2-3 DOODA(C12)抽出剤と DOODA(C2)水溶性配位子 によるランタノイドの溶媒抽出分配比の比較



Fig. 3.2.2-4 DOODA(C12)抽出剤とアミド酸水溶性配位子に よるランタノイドの溶媒抽出分配比の比較



Fig. 3.2.2-5 DOODA(C8)抽出剤と TEDGA 水溶性配位子によ るランタノイドの溶媒抽出分配比の比較



Fig. 3.2.2-6 TDdDGA 抽出剤とマロンアミド水溶性配位子 によるランタノイドの溶媒抽出分配比の比較



Fig. 3.2.2-7 TDdDGA 抽出剤と DOODA(C2) 水溶性配位子によるランタノイドの溶媒抽出分配比の比較



 Fig. 3. 2. 2-8
 TDdDGA 抽出剤とアミド酸水溶性配位子による

 ランタノイドの溶媒抽出分配比の比較



Fig. 3.2.2-9 TDdDGA 抽出剤と TEDGA 水溶性配位子による ランタノイドの溶媒抽出分配比の比較



1. NTA アミド





3. EDTA アミド

4. DTPA アミド

Fig. 3.2.2-10 新規合成して用いた水溶性配位子(その1)




12. EDEEAA

Ċ₂H₅

13. CIAA

он

N(C₂H₅)₂





15. AIAA



Fig. 3. 2. 2-10 新規合成した水溶性配位子(その2)



Fig. 3.2.2-11 TDdDGA 抽出剤と NTA アミド水溶性配位子によるランタノイドの抽出分配比



Fig. 3.2.2-12 DOODA(C8)抽出剤と NTA アミド水溶性配位子によるランタノイドの抽出分配比



Fig. 3.2.2-13 TDdDGA 抽出剤とクエン酸アミド水溶性配位子によるランタノイドの抽出分配比



Fig. 3.2.2-14 DOODA(C8)抽出剤とクエン酸アミド水溶性配位子によるランタノイドの 抽出分配比



Fig. 3.2.2-15 TDdDGA 抽出剤と EDTA アミド水溶性配位子によるランタノイドの抽出分配比
 (a): EDTA アミド濃度を変えた場合、(b): TDdDGA 濃度を変えた場合



 Fig. 3.2.2-16 DOODA(C8)抽出剤と EDTA アミド水溶性配位子によるランタノイドの抽出分配比

 (a): EDTA アミド濃度を変えた場合、(b): DOODA 濃度を変えた場合



Fig. 3.2.2-17 TDdDGA 抽出剤と DTPA アミド水溶性配位子によるランタノイドの抽出分配比



Fig. 3.2.2-18 DOODA(C8) 抽出剤と DTPA アミド水溶性配位子によるランタノイドの抽出分配比



Fig. 3.2.2-19 新規水溶性配位子によるLnの抽出挙動(マロンアミド酸)



Fig. 3.2.2-20 新規水溶性配位子による Ln の抽出挙動(HIDAA)



Fig. 3.2.2-21 新規水溶性配位子による Ln の抽出挙動(HEDTAA)



Fig. 3.2.2-22 新規水溶性配位子による Ln の抽出挙動 (EDDPA)



Fig. 3.2.2-23 新規水溶性配位子によるLnの抽出挙動(水溶性フランアミド)



Fig. 3.2.2-24 新規水溶性配位子によるLnの抽出挙動(EDDAA)



Fig. 3.2.2-25 新規水溶性配位子による Ln の抽出挙動(CEAA)



Fig. 3.2.2-26 新規水溶性配位子による Ln の抽出挙動 (EDEEAA)



Fig. 3.2.2-27 新規水溶性配位子によるLnの抽出挙動(CIAA)



Fig. 3.2.2-28 新規水溶性配位子による Ln の抽出挙動 (PIAA)



Fig. 3.2.2-29 新規水溶性配位子によるLnの抽出挙動(AIAA)



Fig. 3. 2. 2-30 NTA アミド抽出剤と TEDGA 水溶性配位子による Ln の溶媒抽出



Fig. 3. 2. 2-31 TDdDGA 抽出剤とNTA アミド水溶性配位子によるLnの溶媒抽出 水相: 3M HNO₃ + NTA アミド + 0. 2M DOODA(C2) 有機相: 0. 1M TDdDGA (n-dodecane)



Fig. 3.2.2-32 y 線照射によるドデカン中抽出剤の濃度変化



Fig. 3.2.2-33 γ線照射により劣化した抽出剤を用いての Nd 分配比の測定
 水相は、TODGA 抽出のとき 10 mM Nd/1.0 M 硝酸、TDdDGA 抽出のとき 30 mM Nd/3.0 M 硝
 酸、及び DOODA(C12) 抽出のとき 10 mM Nd/3.0 M 硝酸とした。



Fig. 3.2.2-34 γ線照射による水溶性配位子の放射線分解







Fig. 3.2.2-36 構造の異なる水溶性配位子の水溶液中における放射線分解



Fig. 3.2.2-37 ドデカン溶液中 DOODA(C12)の放射線分解における濃度依存性



Fig. 3.2.2-38 水溶液中 DOODA(C2)の放射線分解における濃度依存性



Fig. 3.2.2-39 異なる希釈媒体中における DOODA(C2)の放射線分解



Fig. 3.2.2-40 ドデカン溶液中 DOODA(C12)の放射線分解における共存硝酸の影響



Fig. 3.2.2-41 水溶液中 DOODA(C2)の放射線分解における共存硝酸の影響



Fig. 3.2.2-42 3.0 M 硝酸水溶液との撹拌によるドデカン中 TODGA の濃度変化



Fig. 3.2.2-43 3.0 M 硝酸水溶液との撹拌によるドデカン中 TDdDGA の濃度変化



Fig. 3.2.2-44 3.0 M 硝酸水溶液との撹拌によるドデカン中 DOODA(C12)の濃度変化



Fig. 3.2.2-45 硝酸水溶液中水溶性配位子濃度の経時変化



Fig. 3.2.2-46 硝酸共存下におけるドデカン溶液中 DOODA(C12)濃度の経時変化



Fig. 3.2.2-47 硝酸水溶液中 DOODA(C2)濃度の経時変化

3.2.3 抽出クロマトグラフィー法

3.2.3-1 抽出クロマトグラフィー用固体吸着剤の作成

(1) 目的

PUREX 工程で U, Pu を除去した後に得られる高レベル廃液(HLW)にはガラス固化体の制限因子の一つである発熱性元素、産業上貴重な白金族元素およびランタノイドや環境中に放出されると 厄介な長寿命核種が含まれている。これら元素を分離・回収することによって、HLW 中の有用元 素の再利用や、廃棄物処分の効率化、環境負荷低減が効率的に達成される。本研究の対象である 希土類元素の総量は他の核分裂生成元素や原子炉構造材の組成金属(Fe, Cr, Ni, Na)に比べて HLW 中に多く含まれるとされ、有効な分離法開発が要求される。

HLW からの放射性核種の分離手法として、ウラン、プルトニウムの分離・回収でも採用されて いる溶媒抽出法が一般的である。しかし、抽出後の相互分離が繁雑であり、有機溶媒の環境への 負荷が問題視されている。近年、先進湿式再処理技術として、溶媒抽出で開発された新抽出剤を 使って抽出クロマト分離法が活発に検討されている。抽出クロマト法は次のような利点を有して いる。(1)溶媒抽出で開発された新抽出剤を用いることができる、(2)抽出剤のドデカンへの溶 解性や第三相生成を考慮する必要がない、(3)精密な相互分離が可能で、多くの元素を一度に相 互分離可能、などである。そこで本研究ではSiO₂-Pを担体とし、抽出剤を含浸させた吸着剤であ る抽出剤含浸 SiO₂-Pを用いる。

Si02-P に担持する抽出剤は、(1) *N, N, N', N'*-テトラオクチル-1, 3-オキサペンタン-1, 5-ジアミ ド(TODGA)、(2) *N, N, N', N'*-テトラデシル-1, 3-オキサペンタン-1, 5-ジアミド(TDDGA)、(3) *N, N, N', N'*-テトラドデシル-1, 3-オキサペンタン-1, 5-ジアミド(TDdDGA)、(4) *N, N, N', N'*-テトラオク チル-3, 6-ジオキサオクタン-1, 8-ジアミド(D00DA(C8))、及び(5) *N, N, N', N'*-テトラドデシル -3, 6-ジオキサオクタン-1, 8-ジアミド(D00DA(C12))の5種類の抽出剤である。Fig. 3.2.3-1に これら抽出剤構造を示す。Si0₂-PはSi0₂の内部にポリマーが固定されている物質である。本実験 で用いる抽出剤は有機物であり、無機物であるSi0₂には固定されにくく含浸が難しい。そのため Si0₂の内部に有機物であるポリマーを固定し、有機物である抽出剤と反応しやすくし、含浸でき るようにしたものがSi0₂-P である。Table 3.2.3-1に使用したSi0₂-P の組成を示す。

(2) 試験方法

・① 吸着剤の作成方法 ・

Fig. 3.2.3-2 に抽出剤含浸 Si0₂-P の調製手順を示す。まず Si0₂-P を乾燥機で一晩真空乾燥さ せる。乾燥後の Si0₂-P をロータリーエバポレーターを用いて抽出剤の含浸を行うが、それは次の 手順に従った[1]。抽出剤 2.0 g をジクロロメタン 13 ml に溶解させ、乾燥させた Si0₂-P 3.0 g と共にナス型フラスコに入れ、ロータリーエバポレーターにセットし、ウォーターバスの水温を 25 ℃に設定した後に約 3 時間撹拌させる。次にウォーターバスの水温を 50 ℃に設定し、約 3 時 間かけジクロロメタンを揮発させる。ジクロロメタンは沸点が 40 ℃程度であり、蒸発がたやす い。揮発したジクロロメタンは、ガラス管内部を流れる冷却水により液体になり丸型フラスコに 溜まり回収される。その後アスピレータによって減圧させ、約 1 時間かけ完全にジクロロメタン を揮発させ、作成した吸着剤と反応溶媒を分離除去した。最後に試料の入ったナス型フラスコを 乾燥機に入れ、一晩真空乾燥させ抽出剤含浸 SiO₂-P の作成を完了した。

(3) 結果及び考察

① 吸着剤のキャラクタリゼーション

TODGA, TDDGA, DOODA(C8), DOODA(C12)を含浸させた吸着剤は、デジタルマイクロスコープによ る測定から抽出剤含浸前と含浸後での表面形態にあまり変化は確認できなかった。このことから SiO₂-P の性能に問題はないと考えられる。一方、TDdDGA を含浸させた吸着剤は、3-4 個の吸着剤 が塊となって存在していることが確認されている。この理由としては、TDdDGA は室温では固体と なっている抽出剤であり、吸着剤を乾燥後容器に移した後、含浸しないで吸着剤の表面にわずか に付着していた TDdDGA が室温下に置かれることによって固体に戻り、その時に周囲の吸着剤も一 緒に接着してしまう可能性が考えられる。このことから、TDdDGA を含浸させた吸着剤は SiO₂-P の 性能が維持できず、ハンドリングに支障が出てしまう可能性がある。以上、TDdDGA を含浸した吸 着剤を利用する際には予め表面観察などを実施し、実験に支障のないことを確認する必要がある ことが分かった。

② 抽出剤と SiO₂-P 量比の最適化

各吸着剤に含浸されている抽出剤の含有量を求めるために CHNS 分析を行った。本実験では窒素 が抽出剤のみに含まれている元素であり、吸着剤に含まれている窒素含量を CHNS 分析により測定 し、窒素の定量値から抽出剤の含有量を次のように決めた(抽出剤含有量=窒素定量値 x(1/抽 出剤中窒素の割合))。抽出剤含有量を求めたのち、吸着剤の初期重量より抽出剤と SiO₂-P の量比 を求め、抽出剤質量パーセンテージを求めた。Table 3.2.3-2 に CHNS 分析の結果とその結果より 算出した抽出剤含有量を示す。なお、表中の重量 (mg)は分析に使用した吸着剤の質量である。ま たここでは、Si0,-P量と抽出剤量を変化させ、どの比率で良好な吸着剤を生成できるかを調べた。 Si0₂-P 担体と抽出剤の質量比を1:1, 1.5:1, 2:1の3種類に変化させて含浸調整を行った吸着 剤に対して分析を行った。理論上、担体と抽出剤の質量比1:1 で含有量 50 %、1.5:1 で 40 %、 2:1 で 33 %となる。CHNS 分析の結果より、Si0,-P 担体と抽出剤の質量比について、抽出剤の比 率が大きくなるほど予想通り抽出剤含有率が大きくなっていくことが分かった。その値はいずれ も理論値に近い。しかし質量比を1:1で含浸調製した吸着剤は粉末状で得られず、粘性の高い粘 土状の物質として得られた。質量比が 1.5:1, 2:1 (=Si0,-P 担体:抽出剤比) で含浸調整を行 った吸着剤は、両方とも Si0,-P 担体の粉末状を保っており含浸調整がうまく行われていると考え られる。この2種類の吸着剤を比較すると1.5:1の比率で調製した吸着剤のほうがより抽出性能 の高い吸着剤であると考えられる。以上のことより、SiO₂-P 担体の特性を保ち、かつ抽出性能の 高い吸着剤として質量比が 1.5:1 で調製した吸着剤が最適であると判断し、バッチ吸着実験では 質量比を1.5:1で含浸調製した吸着剤を使用することとした。

(4) まとめ

以上のことから、本開発項目に関する結果を次のようにまとめる。

 希土類元素に選択性のある抽出剤(TODGA, TDDGA, TDDGA, DOODA(C8), DOODA(C12))と SiO₂-P を用いて SiO₂-P 含浸吸着剤の調製を試みた。含浸実験の結果、いずれの抽出剤においても (SiO₂-P 担体:抽出剤比)が1.5:1の場合に優れた性能を持つ吸着剤の調製が可能であるこ とが分かった。

②含浸実験の結果、室温で固体の TDdDGA の含浸がやや困難であることが分かった。

3.2.3-2 ランタノイドの固液分配試験

(1) 目的

固体吸着剤を作成しキャラクタリゼーションを行った後、ランタノイドの分離回収の性能試験 を行う。溶液の体積と吸着剤重量比が概ね100(V/g)の条件を用いて、どの程度の分配係数(Kd) や吸着率(%)が得られるかを調べる。異なる吸着剤を用いて各ランタノイド間での吸着性能の違 いや分配係数の硝酸濃度依存、振り混ぜ時間依存性等の基礎的な情報を得ることを目的とした。

(2) 試験方法

バッチ試験によるLn吸着特性評価法

基礎特性評価として、バッチ法により、カラム分離に最適な錯形成剤と硝酸濃度の組み合わせ をはじめ、吸着剤の温度依存性、吸着速度評価、吸着率、飽和吸着量は K_d 値などを測定すること により評価した。バッチ法による固液吸着試験で用いるため液相として 10 ppm の Ln (III)を含む 0.1~5 M 硝酸を調製した。マスキング効果を調べるため、これに逆抽出剤(水溶性錯形成剤)とし て DOODA(C2)を 0.05~0.5 M、TEDGA を 0.001~0.03 M となるよう添加したものと、必要に応じ添 加しないものを準備した。これらの溶液 5 ml を液相、乾燥した抽出剤含浸 SiO₂-P 吸着剤 0.05 g 程度を固相として、双方を遠沈管に入れ(溶液と固体の比:約 100 ml/g)、恒温振とう器(EYELA MMS-1)により温度 25 ℃で 3 h 振とうした。その後、遠心分離機を用いて固液分離し、液相を誘 導結合プラズマ発光分光分析(ICP-AES, SPS7800)により Ln 濃度を測定した。ICP-AES で分析する 際は、測定試料溶液を 10 倍に希釈した(硝酸濃度: 0.1~0.5 M)。なお、本試験で用いた Ln は、 Pm を除く全ての Ln と Sc 及び Y の 16 元素であった。

バッチ試験における分配係数 Kaと吸着率 Rは、以下の式から求めた。

$$K_{\rm d} = (C_{\rm i} - C_{\rm f}) / C_{\rm f} \times V/m \, [m1/g]$$
 (3.2.3-1)

$$R = (C_{\rm i} - C_{\rm f}) / C_{\rm f} \times 100 ~ [\%]$$
(3. 2. 3-2)

ここで、 C_i は振とう前のLn 濃度[ppm]、 C_f は振とう後のLn 濃度[ppm]、Vは試料溶液(液相)の体積 [m1]、mは吸着剤(固相)の乾燥重量[g]である。

吸着剤の温度依存性は、温度 25℃及び 50℃における分配係数(K_d)を求めて評価した。液相として、TODGA 吸着剤に対しては、[Ln]: 10 ppm、[DOODA(C2)]: 0.05 M、[HNO₃]: 1 M、DOODA(C8)含 浸吸着剤に対しては、[Ln]: 10 ppm、[TEDGA]: 0.005 M、[HNO₃]: 3 M をそれぞれ調整した。振と う時間は 3 h とした。 吸着速度は、振とう時間を 5, 15, 30 min 及び 1, 3, 5, 10, 24 h に変化させ、温度 25℃で評価した。親水性抽出剤を添加させた溶液(液相)は、TODGA 含浸吸着剤に対しては、[Eu, Nd]: 10 ppm、 [DOODA(C2)]: 0.05 M、[HNO₃]: 0.1 M とし、比較用の溶液として、[Eu, Nd]: 10 ppm、[HNO₃]: 0.1 M を調製した。、DOODA(C8)含浸吸着剤に対しては、[Eu, Nd]: 10 ppm、[TEDGA]: 0.005 M、[HNO₃]: 3 M とし、比較用の溶液として、[Eu, Nd]: 10 ppm、[HNO₃]: 3 M を調製した。

吸着剤の飽和吸着量は、Langmuir型の吸着等温線[2]から評価した。

$$Q_{eq} = KQ_{\max}C_{eq}(1+KC_{eq}) \quad [mo1/g]$$
(3.2.3-3)

ここで、 C_{eq} は平衡濃度 [M]、 Q_{eq} は平衡吸着量 [mol/g]、 Q_{max} は飽和吸着量 [mol/g]、Kは Langmuir 定数 [dm³/mol]である。これを変形すると、

$$C_{eq}/Q_{eq} = (1/Q_{max}) C_{eq} + 1/KQ_{max} [g/dm^3]$$
 (3.2.3-4)

となる。すなわち、Langmuir 型の吸着では、横軸に $C_{eq} を、縦軸に C_{eq} / Q_{eq} をとりプロットするこ$ $とにより直線関係が得られ、その直線の傾きの逆数から飽和吸着量 <math>Q_{max}$ を求めることができる[3]。 本試験では、液固比: 100 ml/g、硝酸濃度: 0.1, 3 M、反応温度: 25℃とし、Eu の濃度を変化さ せて吸着等温線を作成した。

② 耐放射線試験方法

東北大学 Co-60 γ 線照射施設を利用し、γ線の照射時間による吸着特性(分配係数 K_d)の変化から放射線性に対する吸着剤の安定性を評価した。できるだけ高い線量とするため、試料は線源の 円筒型の内側部分に納めることとした(照射開始時の照射線量 R: 3.3×10³ R/h)。

試料の照射時間は、10,30,90,180日とした。照射線量 R を吸収線量 Gy に換算すると、それ ぞれ 6.9,21.5,62.5,125 kGy に相当する。TODGA 吸着剤に対しては、[Ln³⁺]:10 ppm、[DOODA(C2)]: 0.05 M、[HNO₃]:0.1 M に調整した溶液を、また DOODA(C8) 吸着剤に対しては[Ln³⁺]:10 ppm、[TEDGA]: 0.005 M、[HNO₃]:3 M に調整した溶液を用いた。また比較用として、照射試料と同じ時間(日数) だけ調整溶液中に放置したコントロール試料を用意した。吸収線量を横軸に、照射試料とコント ロール試料中の Ln (Nd、Sm 及び Eu)の分配係数(K_d)を縦軸にプロットした。

(3) 結果及び考察

① DGA 系の吸着剤を用いてランタノイドのバッチ吸着実験

Fig. 3.2.3-3、Fig. 3.2.3-4 に TODGA 含浸吸着剤の硝酸濃度変化に対する吸着率と分配係数 の挙動を示す。図の横軸は各元素の実験時の硝酸濃度、縦軸はそれぞれ吸着率(%)、分配係数 K_d を示した。これらの図より、0.1 M HNO₃から1 M HNO₃に酸濃度が増加すると吸着率、分配係数と もに増加するが、硝酸濃度が1 M より高い範囲でほとんど変化が見られないことがわかる。Fig. 3.2.3-3 より、1 M の硝酸濃度と V/m= 100 (ml/g)の条件で一度の吸着実験を行うと、La, Ce, Pr と Ho を除く元素で 90 %以上の回収できることが分かった。La, Ce, Pr,及び Ho についても繰り 返しの吸着や溶液量に対する吸着剤の量比を上げることで増加することができる。溶媒抽出の実 験では、軽ランタノイドの分配係数が中、重ランタノイドよりやや低い傾向を示したが、それと 一致する結果である[4]。Ho については他のランタノイドとやや異なる傾向を示したが、高い分 配係数による大きな実験誤差によるものと解釈される。Fig. 3.2.3-4の結果より、いずれの元素 も硝酸濃度 0.1Mから1Mに増加するとともに分配係数は増加した。これは、DGA系の抽出剤は、 硝酸イオンが増加すると化学平衡が右に移動するため、硝酸濃度が増加すると吸着率が大きくな ると考えられる。また、La, Ce, Pr, Ndの4元素は他の希土類元素と比較するとKaが小さいこと が分かった。この理由について次のように考察した。これらの元素はランタノイド系列の最初の 4 元素であり、イオン半径が希土類の中では大きい元素である。ランタノイドは溶液中では 3 価 のカチオンとして存在しており、似たような化学挙動を示すので、抽出剤である TODGA の構造と イオン半径による関係が大きな要因として考えられる。Fig. 3.2.3-4 中の分配係数を比較してみ るとイオン半径が小さくなるにつれて数値が大きくなっていくことが確認できることからもイオ ン半径の大きさが吸着に大きく関与していると考えられる。つまり、TODGA の 3 座配位構造に対 してはイオン半径が大きいものほど吸着しにくいのではないかと考えられる。硝酸濃度が大きい 範囲ではこの傾向があまり見られないが、これは希釈操作による誤差の影響が大きいと考えられ る。

Fig. 3.2.3-5, Fig. 3.2.3-6 に TDDGA 含浸吸着剤の硝酸濃度変化に対する吸着率と分配係数の 挙動を示す。また、Fig. 3.2.3-7, Fig. 3.2.3-8 に TDdDGA 含浸吸着剤の硝酸濃度変化に対する 吸着率と分配係数の挙動を示した。いずれも TODGA での結果と類似するものである。

② DOODA 系の吸着剤を用いてランタノイドのバッチ吸着実験

Fig. 3.2.3-9, Fig. 3.2.3-10に、各ランタノイド元素の DOODA(C8)含浸吸着剤の硝酸濃度変化 に対する吸着率と分配係数の挙動を示す。横軸は硝酸濃度、縦軸はそれぞれ吸着率(%)、分配係 数 K_d である。Fig. 3.2.3-9より、硝酸濃度 0.1 M では全ての元素で吸着率が0(%)であり、こ の条件ではランタノイドの回収は難しい。一方、硝酸濃度 5 M 条件では Y, La を除いた元素で 50 % 以上の回収率を得た。高レベル廃液組成の 3M 硝酸溶液での結果は、あまり高い回収量を得てい ないが、水溶液の体積と吸着剤重量比(V/m)をあげ、接触回数を増すことで回収量を増すことは 可能である。Fig. 3.2.3-10の結果より、全ての元素において硝酸濃度の増加とともに吸着率と 分配係数が大きくなっていく傾向が確認された。これは中性配位子によるイオン対抽出における、 対陰イオン(NO₃)の増加による塩析効果として解釈できる。これら結果とイオン半径との関係は Fig. 3.2.3-9により明確に確認できる。Nd 以降の元素では、原子番号の増加に従って、吸着率が 減少する傾向にあるのが分かる。この傾向は DGA 化合物によるものと逆であり、イオン半径の大 きなものほど分配係数が高いことになる。通常、イオン半径が小さく、電荷密度の大きなものほ ど錯形成しやすい傾向にあるが、これはそれと相反する傾向である。

Fig. 3.2.3-11, Fig. 3.2.3-12 に、各ランタノイド元素の DOODA(C12) 含浸吸着剤の硝酸濃度変 化に対する吸着率と分配係数の挙動を示す。Fig. 3.2.3-9, Fig. 3.2.3-10 に示した DOODA(C8) とほぼ同様な結果が得られた。 ③ Nd, Eu 分配係数の振り混ぜ時間依存性

吸着時間について検討を行った。Fig. 3.2.3-13 は 0.1 M 硝酸(TODGA 化合物)または、3M 硝酸 (TDDGA, TDdDGA, 及び DOODA 化合物) に Nd を溶解した溶液を用いて測定した Nd の分配係数を、 振り混ぜ時間に対してプロットしたものである。Fig. 3.2.3-14 は同じ条件で Eu について調べた ものである。いずれの結果も 1 時間振り混ぜることによって吸着平衡に達することが分かる。通 常の吸着反応より比較的早い反応であることが分かった。なお、TODGA を用いた液液抽出での抽 出平衡は、平衡時間が希釈剤の液性に依存するとされ、概ね 10~30 分で平衡に達することが示さ れている[3]。

④ TODGA 含浸吸着剤を用いて、溶液に DOODA (C2) を加えた系での固液吸着試験

Fig. 3.2.3-15 に、各種濃度の逆抽出剤 DOODA(C2)を液相に含む TODGA 含浸吸着剤の Ln(III)に 対する分配係数(K_a)の測定結果(振とう時間:3 h,温度:25 °C)をまとめて示す。液相中の硝酸 濃度は 0.1 M,1 M および 3 M であり、液相に添加した逆抽出剤 DOODA(C2)の濃度は 0.05 M, 0.1 M, 0.3 M および 0.5 M であった。また、逆抽出剤 DOODA(C2)を含まない硝酸溶液における測定結果(図 中の×印)も比較のため示してある。

これらの図より次のことが理解された。逆抽出剤 DOODA (C2) の有無にかかわらず、TODGA 含浸吸 着剤では軽~中領域の Ln においては元素番号が増す順に K_d値は増加するが、Dy~Lu 付近の重 Ln になると一部は高い K_d値でほぼ一定になること、逆抽出剤の濃度が同じであれば、硝酸濃度の増 加とともに K_d値も増加すること、及び硝酸濃度が同じであれば、逆抽出剤の濃度の増加とともに K_d値が低下すること。

TODGA 吸着剤の系については、硝酸濃度が 3 M では逆抽出剤 DOODA (C2)の添加量を増加させれば K_d 値が下がるが、いずれも Nd, Sm 付近の K_d 値が 100 をはるかに超えている。そのため、0.1~1 M 程度の硝酸濃度領域でのマスキング効果による相互分離が適当と判断した。Nd と Sm の K_d 値が 100 以下の条件は、([HNO₃]: 0.1 M, [DOODA (C2)]: 0.05 M)、([HNO₃]: 0.1 M, [DOODA (C2)]: 0.3 M)、(([HNO₃]: 1 M, [DOODA (C2)]: 0.3 M) と([HNO₃]: 1 M, [DOODA (C2)]: 0.5 M) の 4 つの条件であった。 このうち([HNO₃]: 0.1 M, [DOODA (C2)]: 0.3 M)の条件は、Nd, Sm の K_d 値が 1 以下で相互分離に は適当ではない。Table 3.2.3-3 に、上記溶液における Ln の K_d 値と Nd に対する他の Ln との分離 係数 $SF_{(Nd/Ln)}$ を数字で示す(比較のため 0.1 M 硝酸溶液も含む)。なお、([HNO₃]: 1 M, [DOODA (C2)]: 0.3 M) と([HNO₃]: 1 M, [DOODA (C2)]: 0.5 M)の 2 溶液に関しては、親水性抽出剤の添加量が多い ため、溶液の粘性が高くなることが認められた。予備的なカラム試験では、メンブレンフィルタ ーの目詰まりや流速が遅くなるなどの問題が生じ、適正なデータが得られなかったので、評価対 象から除外することとした。以上のことから、TODGA 吸着剤によるカラム試験は、([HNO₃]: 0.1 M, [DOODA (C2)]: 0.05 M)が有効と判断できる。

⑤ D00DA(C8) 含浸吸着剤を用いて、水相に TEDGA を加えた系での固液吸着試験

Fig. 3.2.3-16 に、各種濃度の逆抽出剤 TEDGA を水相に含む DOODA (C8) 含浸吸着剤の希土類元素 に対する分配係数(K_d)測定結果(振とう時間:3 h,温度:25 ℃)を示す。液相中の硝酸濃度は3 M であり、液相に添加した逆抽出剤 TEDGA の濃度は0.005 M, 0.01 M および 0.03 M であった。また、 逆抽出剤 DOODA(C2)を水相に含まない 3 M 硝酸溶液における測定結果(図中の×印)も比較のため 示してある。なお、横軸は Ln 原子番号 (Sc 及び Y を含む)、縦軸は分配係数 K_d である。図の上部 に液相の条件(液相中の逆抽出剤および硝酸の濃度)を表で、また図の右側に Nd~Tb の K_d 値の範 囲を矢印で示した。Tb のデータは誤差が大きいと判断したため、Nd~Tb の傾向を外挿した位置と した。

図より、逆抽出剤 TEDGA を含まない系に比べると K_d値は低下し、その傾向は Nd より重い Ln で 顕著に表れた。低濃度(0.005 M および 0.01 M)の逆抽出剤を含む系では、Ln の元素番号が増す順 に K_d値が減少する傾向が表れる。また、逆抽出剤の濃度が高くなると(例えば 0.03 M)、K_d値減少 の効果は少なくなるといった結果が得られた。

DODDA(C8)吸着剤の系については、逆抽出剤 TEDGA を含まない3 M 硝酸溶液でも Nd~Tb の K_d 値 は 100 以下であり、TEDGA を添加すれば K_d 値がさらに下がった。硝酸が3 M の場合は、TEDGA が かなり低濃度の 0.003~0.005 M 程度が、Nd~Tb の K_d 値及び分離係数 (SF) の観点からは適当であ り、0.03 M になると TEDGA の影響が強すぎ、 K_d 値及び分離係数 SF はともに小さくなり、展開液 としては不適当と思われる。そこで、硝酸濃度が3 M のみならず、5 M についても適当な K_d 値及 び SF となる TEDGA 濃度を評価する必要があった。Table 3.2.3-4 に、相互分離に適当であると考 えられる TEDGA 含有硝酸溶液における DODDA(C8)吸着剤に対する Ln の K_d 値と SF (Nd/Ln)をまとめた (比較のため 3 M 硝酸溶液も含む)。([HNO₃]: 3 M, [TEDGA]: 0.005 M)が、中 Ln 元素の SF (Nd/Ln) の値も向上しており、有望な展開液といえる。5 M 硝酸では、TEDGA が濃度の 0.03 M 程度であれ ば、Nd~Tb の K_d 値から展開が容易であるが、0.01 M では Nd の K_d 値(\approx 80)が大きく、多量の展開 液が必要になる。以上の検討結果より、DOODA(C8)吸着剤によるカラム試験は、([HNO₃]: 3 M, [TEDGA]: 0.005 M)、([HNO₃]: 3 M, [TEDGA]: 0.003 M)及び([HNO₃]: 5 M, [TEDGA]: 0.03 M)が有 効と判断できる。

⑥ 温度依存性

TODGA 吸着剤と DOODA (C8) 吸着剤の親水性抽出剤存在下での Ln に対する吸着の温度依存性を調べるため、温度 25℃及び 50℃における固液分配実験を行った。TODGA 吸着剤では([Ln]: 10 ppm, [HNO₃]: 0.1 M, [DOODA (C2)]: 0.05 M)の溶液、DOODA (C8) 吸着剤では([Ln]=10 ppm, [HNO₃]: 3 M, [TEDGA]: 0.005 M)の溶液を用いた。Fig. 3.2.3-17 に温度変化(25℃及び 50℃)による分配係数(K_d) について、上段に(a) TODGA 吸着剤、下段に(b) DOODA (C8) 吸着剤の結果を示す。

TODGA 含浸吸着剤では、DOODA (C2) 親水性逆抽出剤の温度依存性が大きく、50℃では K_d 値が小さ くなりすぎ、クロマト分離には向かないと判断される。一方、DOODA (C8) 含浸吸着剤では、25℃と 50℃では K_d 値に大きな差はないが、全体的に K_d 値は 50℃の条件の方が大きかった。特に中希土類 元素 (Nd~Tb) において大きな差を示したが、分離係数 (分離比) という観点からはむしろ 25℃の方 が優れていた。以上の検討結果より、カラム試験の温度は 25℃で行うこととした。

⑦ 飽和吸着量評価

TODGA 含浸吸着剤と DOODA(C8)含浸吸着剤の飽和吸着量、Langmuir 型の吸着等温線を用いて評価した。式 3.2.3-3 から、Eu に対する Langmuir プロットを作成し、飽和吸着量を算出した。Fig.

3.2.3-18 にその結果を示す。Langmuir プロットでは、直線の傾きの逆数が飽和吸着量となる。 TODGA 含浸吸着剤の Eu の飽和吸着量は Qmax-H=0.64 mmol/g、DOODA(C8) 含浸吸着剤の Eu の飽和吸 着量は Qmax-H=0.78 mmol/g であることがわかった。DOODA(C8) 含浸吸着剤の方が飽和吸着量は若 干多いと評価される。

⑧ 吸着剤の耐放射線性試験

東北大学 Co-60 γ 線照射施設において, TODGA, DOODA(C8)吸着剤に γ 線を照射し, Nd、Sm 及 び Eu の分配係数(K_d)の変化をグラフにプロットすることにより、吸着剤の耐放射線性を評価した。 試料の照射時間 10, 30, 90, 180 日(それぞれ 6.9, 21.5, 62.5, 125 kGy に相当)と同じ時間調整 溶液中に放置したコントロール試料中の Nd、Sm 及び Eu の分配係数(K_d)と比較した。

Fig. 3.2.3-19 及び Fig. 3.2.3-20 に、それぞれ TODGA 及び DOODA (C8) 吸着剤に対する Nd、Sm 及び Eu の分配係数(K_d)の γ 線照射依存性を示す。コントロール試料は未照射であるが、比較の ため、同じに日数照射した試料(照射後試料)と並べてプロットした。125 kGy 程度までは希土類 元素 (Nd, Sm 及び Eu)の吸着にほとんど影響がないことがわかった。TODGA 吸着剤に関しては、照 射試料の K_d 値はコントロール試料の K_d 値と比較して、むしろ若干大きくなっている部分もみられ た。この結果より、TODGA 吸着剤, DOODA (C8) 吸着剤ともにこの程度の放射線量に対しては安定で あることがわかった。但し、実際の工程では、高い放射線量照射を受けるため、さらなる検討が 望まれる。

(4) まとめ

異なる選択性を持つ2系統の固体吸着剤(ジグリコールアミド抽出剤 TODGA 及びジアミド抽出 剤 DOODA(C8)を含浸した多孔性シリカ(SiO₂-P)担体)について、液相にそれぞれ水溶性錯形成剤 DOODA(C2)及び TEDGA)を併用した抽出クロマト分離を念頭に、バッチ法によりLn(Nd~Tb)の固液 吸着試験を行い、吸着剤の基礎特性(温度依存性、攪拌時間依存性、飽和吸着量)や耐放射線性 を評価した。

TODGA 含浸吸着剤および DOODA (C8) 含浸吸着剤を用いたバッチ試験では、いずれも液相に錯形成 剤を添加すると、軽 Ln の分離比の向上、すなわちマスキング効果(分離機能の効果)が発現し、カ ラム試験による良好な軽 Ln が期待できる。

基礎特性試験では、最適な溶離液を選定するために、分配係数 K_d 値が約 2 以上で 100 未満の範囲でかつ Nd~Tb(特に Nd と Sm)の分離係数 SF が向上している溶離液を選定対象とした。また、展開液中の DOODA(C2)の濃度が高くなると(0.3~0.5 M)、メンブレンフィルターへの目詰まりや流速が遅くなるなどの問題が生じたことがわかったので、評価対象から除外した。その結果、TODGA吸着剤に対しては([HNO₃]: 0.1 M, [DOODA(C2)]: 0.05 M)の溶液が、DOODA(C8)吸着剤に対しては([HNO₃]: 3 M, [TEDGA]: 0.003 M), ([HNO₃]: 3 M, [TEDGA]: 0.005 M), ([HNO₃]: 5 M, [TEDGA]: 0.03 M)の3溶液がカラム試験による Nd~Tb の相互分離に有望な条件として評価した。

3.2.3-3 MA, ランタノイドのカラム分離試験

(1) 目的

バッチ法による吸着特性試験で得られた3価ランタノイド(Ln: Pm を除く)の分配係数(K_d)測 定結果をもとに、カラム(抽出クロマト)分離試験を行い、Ln(III)及び MA(III)(Am と Cm)の相互 分離特性を評価する。

(2) 試験方法

① カラム試験による分離特性評価法

カラム分離試験装置図とカラム部の詳細を Fig. 3.2.3-21 に示す。 φ0.5 cm×h30 mm のガラス カラムに、TODGA 及び DOODA (C8) 抽出剤を含浸させた 2 種類の固体吸着剤 (TODGA/Si0₂-P もしくは DOODA (C8) /Si0₂-P) を 29 cm の長さになるように充填した (デッドボリューム:約8.4-8.7 mL、吸 着剤の乾燥比重: ≈0.66 g/mL、充填容積:5.7 ml,吸着剤の重さ:3.8~3.9 g、充填容積:約5.7 mL)。溶液はチュービングポンプで送液し、フラクションコレクターで流出液を分取した。

カラムは予め、硝酸溶液(5~15 mL の 3~5 M HNO₃)でコンディショニングした後、試料溶液(6 mL の 3~5 M 硝酸)をチャージした。コールドカラム試験では Nd から Tb までの 5 元素のランタノイド(Ln: 10 ppm)、ホットカラム試験では 3 価マイナーアクチノイド(MA)である Am、Cm のトレーサとLn との吸着性を比較するため Eu のトレーサを用いた。3~5 M 硝酸でカラムを洗浄した後、溶離曲線(クロマト展開)を求めるために、各種溶離液(展開液)を流した。展開液は、TODGA 吸着剤では DOODA(C2)/硝酸混合溶液、DOODA(C8)吸着剤では TEDGA/硝酸混合溶液とした。流速はコールド試験で 0.20 mL/min、ホット試験で 0.25 mL/min を目安に、温度は恒温水槽を用いて一定(25 °C) に制御した。

溶離曲線は、フラクションコレクターを用いてカラムからの溶出液を一定量(2~2.5 mL)毎に捕 集した。それぞれのフラクション中のLn 濃度は、コールド試験ではバッチ試験と同様な方法(誘 導結合プラズマ発光分光分析法: ICP-AES)で、ホット試験では後述するγ線スペクトルを測定し、 解析することにより求めた。溶離率は、吸着前の初期Ln/MA 濃度(C_{o})と吸着後の溶液中のLn/MA 濃度(C_{s})の比とし、溶離曲線の縦軸とした。また、各クロマト展開について、各Ln/MAのピーク 溶離位置 V_{R} (mL)及び回収率(%)を求めた。

カラム試験における分配係数 K₄及び分離係数(分離比) SFは、以下の式から算出した。

$$K_{\rm d} = (V_{\rm R} - V_0) \ / \ m \ [m1/g]$$
 (3.2.3-5)

$$SF = K_d(M_2) / K_d(M_1)$$
 (3. 2. 3-6)

ここで、 V_{R} は注目する金属イオン(Ln/MA)の溶離液のピーク溶離位置[m1]、 V_{0} はカラムのデッドボ リューム[m1]、mは吸着剤の質量[g]、 K_{d} (M₁)は金属イオン 1(M₁)の分配係数、 K_{d} (M₂)は金属イオン 2(M₂)の分配係数である。また、必要に応じ、基準とする金属イオン(Nd や Am など)の K_{d} 値を 1 と した相対的な分離係数(分離比)も求めた。

さらに、クロマト展開された注目する2つの金属イオン(Nd と Sm、Am と Cm など)については、 分離の程度を表す分解能(分離度) R_s を以下の式から推定した[5-6]。

$$R_{\rm s} = (V_{\rm M2} - V_{\rm M1}) / (W_{\rm M1} + W_{\rm M2})$$
(3.2.3-7)

ここで、 V_{M1} 及び V_{M2} は M_1 及び M_2 イオンの溶離液のピーク溶離位置[mL]であり、 W_{M1} 及び W_{M2} は M_1 及び M_2 は M_1 及び M_2 は M_1 及び M_2 における幅)である。

② Am、Cm 及び Eu トレーサの作業溶液調整と試料溶液の放射能測定

Am 及び Cm の相互分離性を評価するためのホットカラム試験を実施した。シンチレーション測 定による α 線と β 線の波形弁別スペクトルを Fig. 3.2.3-22 に示す。 α 放射体と β 放射体が存在する 場合は、左図(a)のようにそれぞれを弁別することができる(α :天然 U, β : Sr-85)。右図(b)より 用いた Cm トレーサは α 放射体のみで、既知の検出効率(0.998)から、全 α 放射能は約 80 kBq ある ことがわかった。Cm トレーサの純度は、Si 検出器(CANBERRA Alpha Spectrometer)を用いて、作 業溶液の 10 μ L を Ta 円板上に滴下し、 α ソースを調製した後、その α 線スペクトルを測定するこ とにより確かめた。その結果、Cm-243 と Cm-244 の混合物であり、他の α 線放出核種がないこと を確認した(Fig. 3.2.3-23)。

Am-241 原液(20 mL, 1.66 MBq/mL, 5.7×10⁻⁵ M)については、γ線スペクトルを測定することに より母液に必要な放射能量を決定した。同様に Cm 作業溶液(9.033 g, 全αとして≈80 kBq)の100 µL、 Eu-152 原液(20 mL, ≈1 MBq/mL)の20 µL を棒ビンにとり同様にγ線スペクトルを測定した。Fig. 3.2.3-24 に、Am-241 原液(2 段目)、Cm-243 原液(3 段目)及び Eu-152 原液(4 段目)のγ線スペクト ルを示す。溶離曲線の作成にあたっては、これらのγ線スペクトルを比べることにより、Am-241 は 60 keV (γ線の放出率: 35.7%), Cm-243 は 228 keV (10.6%)及び 278 keV (14.0%), Eu-152 は 344 keV (27.2 %)をお互い干渉しないピークとして選び、その面積を求めることによりそれぞれ の核種の放射能強度とした。測定時間は原則 10 min とした。

(3) 結果及び考察

① TODGA 含浸吸着剤を用いたカラム分離試験

Fig. 3.2.3-25 に、逆抽出剤 DOODA (C2) を含む展開液による TODGA 含浸吸着剤を用いた Ln (III) のクロマト展開結果 (16 元素系) についての結果を示す。このうち、Nd から Tb までの 5 元素に 注目したクロマト展開結果について、Fig. 3.2.3-26 に示す。縦軸は C_0 :吸着前の初期 Ln 濃度と C_s :吸着後の溶液中の Ln 濃度の比を、横軸は溶離液量を示す。図の上に、このクロマト展開から 推定される各 Ln 元素のピーク溶離位置 V_R (mL)、回収率(%)、 K_d (m1/g)などを表でまとめた。展開 液は 0.05 M DOODA (C2)-0.1 M HNO₃であり、流速は 0.33 mL/min、温度は 25 ℃であった。

逆抽出剤の添加により、NdからGdまでのLnについては良好にクロマト展開されていた。溶離はNd-Sm-Eu-Gdの順であった。一方、この条件ではNdより軽いLnとScは吸着性が低く初期の展開液で一緒に溶出され、一方Tb以上の重Lnは吸着性が高すぎてこの展開液では全く溶出されなかった。

デッドボリュームを約 8.4 ml、逆抽出剤を含浸させた吸着剤の乾燥比重を約 0.66 g/mL、また 吸着剤が充填できるカラム容積を 5.7 ml と見積もると、カラム法による見かけ上の Ln(III)の分 配係数(K_d)と分離係数(分離比) SF は、それぞれ式 3.2.3-2 および 3.2.3-3 から求めることができ

る。その概算結果より Nd と Sm の分離係数 SF はおよそ 6 に達し、Nd~Gd 間の相対的な分離比 [SF(Ln/Nd)]も良好な値が得られた。逆抽出剤の添加による分離性能の向上があったといえる。

バッチ法による固液吸着試験で求めた分配係数(K_d)とその相対的な比から得られた分離係数 [*SF(Ln/Nd)*]をFig. 3.2.3-26の上の表中の括弧内の値で示す。本試験ではある程度の実験誤差や デッドボリュームなどの評価誤差を含んでいるにもかかわらず、比較的整合の良いデータが得ら れた。参考までに、カラム分離試験の条件で行ったバッチ試験の分配係数(K_d値)をTable 3.2.3-5 にまとめて示す。括弧()内の値は、カラム分離試験で得られた結果も考慮して、外挿または内挿 して推定した K_d値である。

次に軽 Ln(III) (La, Ce および Pr)の相互分離が可能であるかを確かめるために、0.1 M DOODA(C2)-3 M HNO₃を展開液とするカラム分離試験を試みた。その結果を Fig. 3.2.3-27 に示す。 図の上に、このクロマト展開から推定される各 Ln のピーク溶離位置 V_R(mL)、回収率(%)、 K_d (m1/g) などを表でまとめた。試料溶液には、100 ppm の La(III), Ce(III)および Pr(III)が含まれ、他 のカラム分離試験と異なっていた。流速は 0.23 mL/min、温度は 25 ℃であった。このクロマト 展開結果より、La と Ce の良好な分離が確認できた。展開液量が 230 mL 程度で Pr の溶離までは 至らなかったが、バッチ試験の値を参考にすると、Pr のクロマト展開には 1,000 mL 程度の液量 が必要と思われる。

D00DA(C8) 含浸吸着剤を用いたカラム分離試験

まず、逆抽出剤を含まない硝酸溶液のみによる DOODA (C8) 含浸吸着剤を用いた Ln (III)のクロマ ト展開を試みた。その結果を Fig. 3.2.3-28 (16 元素系) に示す。また、このうち Nd から Tb ま でのクロマト展開結果を Fig. 3.2.3-29 に示す。図の上に、このクロマト展開から推定される各 Ln のピーク溶離位置 V_R(mL)、回収率(%)などを表でまとめた。展開液は 3 M HNO₃(246 mL)であり、 流速は 0.22 mL/min、温度は 25 ℃であった。いずれの図から明らかなように、この硝酸濃度で は分離は困難であった。その原因は、バッチ法による固液吸着試験で求めた分配係数から推測で きるように、 K_d 値が大きすぎ、この展開液量では溶出できなかったためである。唯一バッチ試験 で最も低い K_d 値 (約 30(m1/g))を示した Y のみがほぼ全量溶出した。

次に、逆抽出剤 TEDGA を含む展開液による DOODA (C8) 含浸吸着剤を用いた Ln (III)のクロマト展開結果を、Fig. 3.2.3-30 (16 元素系) に示す。このうち Nd から Tb までのクロマト展開結果 (5 元素系) を Fig. 3.2.3-31 に示す。図の上に、このクロマト展開から推定される各 Ln のピーク溶離位置 V_{R} (mL)、回収率(%)、 K_{d} (ml/g) などを表でまとめた。流速は 0.22 mL/min、温度は 25 ℃であった。コンディショニング溶液および試料溶液は、吸着剤への十分な吸着性を考慮して、それぞれ 15 ml および 6 ml の 5 M 硝酸溶液とした。展開液は 0.005 M TEDGA を含む 3 M HNO₃ (246 ml) であり、流速は 0.22 ml/min、温度は 25 ℃であった。逆抽出剤 TEDGA の添加により、Tb から Nd までの Ln に注目すると典型的なクロマト展開を示し、相互分離が可能になったといえる。元素の溶離順は、TODGA 含浸吸着剤を用いたクロマト展開とは逆で、Tb-Gd-Eu-Sm-Nd (重 Ln から軽 Ln) であった。特に Sm と Nd は良好に分離されていた。この展開液では、Dy より重い Ln は K_{d} 値が小さく初期の展開液で溶出し、一方 Nd より軽い Ln は K_{d} 値が大きすぎ、溶出しないでカラムに残る。回収率に関しては、分析条件上の困難さに起因する誤差も考えられるが、60~90%程度であった。

TODGA 含浸吸着剤を用いたカラム試験の場合と同様に、デッドボリュームを約 8.4 nL、逆抽出 剤を含浸させた吸着剤の乾燥比重を約 0.66 g/nL、また吸着剤が充填できるカラム容積を 5.7 ml と見積もると、カラム法による見かけ上の分配係数 (K_d)と分離係数 (分離比) SF を求めることがで きる。その概算結果は、Nd と Sm の分離係数 SF はおよそ 3 であり、Tb~Nd 間の相対的な分離比 [SF(Ln/Nd)]もリーズナブルな値であった。硝酸溶液のみによる DOODA(C8)含浸吸着剤を用いた系 では、 K_d 値が大きすぎてクロマト展開できなかったので一概に比べられないが、明らかに逆抽出 剤の添加による分離性能の向上、すなわちマスキング効果があったといえる。比較のため、バッ チ法による 固液吸着試験で求めた分配係数 (K_d) とその相対的な比から得られた分離係数 [SF(Ln/Nd)]を Fig. 3.2.3-31 の上の表中の括弧内の値で示す。TODGA 含浸吸着剤を用いたカラム 試験の場合と同様に、比較的整合の良い傾向が得られている。Nd と Sm に関しては、いずれも同 程度で良く一致していた。

なお、TODGA 及び DOODA (C8) 吸着剤を用いたコールドカラム試験の全結果((Nd~Tb の K_d 値、SF 及び R_s)を Table 3.2.3-6 にまとめた。バッチ試験のデータも括弧内に併記して比較した。Nd 及 び Sm の分離特性に注目すると、最下段の分離系を除き、分離係数(SF)は 3~4 程度の値が得られ、 ピーク分解能(R_s)も 2~2.5 程度の値となり、Nd と Sm に関しては優れた分離性能が得られ、Am と Cm の分離に対しても有効と期待できる。その他、バッチ試験とカラム試験データの整合性、繰り 返し実験(2 つのカラム試験)によるデータの再現性も確認された。

③ MAを用いたホットカラム分離試験

1) TODGA 吸着剤を用いた Am、Cm 及び Eu のカラム分離試験

ランタノイド(Nd~Tb)を用いたコールドカラム分離試験の結果をもとに、TODGA 吸着剤による Am 及び Cm のカラム分離試験では、展開液を 0.05 M DOODA(C2)-0.1 M 硝酸溶液とした。Fig. 3.2.3-32 に 0.05 M DOODA(C2)含有 0.1 M 硝酸を展開液とする TODGA 吸着剤を用いた Am、Cm 及び Eu の溶離 曲線(クロマト展開結果)を示す(デッドボリューム: 6 mL,吸着剤の質量: 3.9 g)。下段(b)は Am、Cm 及び Eu のクロマトグラフ全体であり、このうち上段(a)に Am と Cm のクロマト展開部を拡大し た。いずれも縦軸を吸着前の初期の放射能濃度と溶出液中の放射能濃度の比(C_0/C_s)、横軸は溶離 液量である。

Fig. 3.2.3-32 からわかるように、Am-Cm-Eu(軽 An から重 An)の順に溶離され、典型的なクロマト展開を示しながら、Am・Cmと Eu はほぼ完全に、Amと Cmもほぼ良好に分離されていた。しかし、同じ溶離液を用いたランタノイド(Nd~Tb)のコールドカラム分離試験の結果と比べると、Eu の分配係数(K_a)は若干低い値となり、Am及び Cmのクロマト展開は少ない溶離液で行われた結果であった。この原因として、コールド試験とホット試験では展開液中の硝酸及び親水性抽出剤濃度が微妙に異なっていたことが考えられる。Am/Cmの分離係数 SF は Nd/Sm とほぼ同じで、約4 であった。一方、分離度 R_s は Nd と Sm の値 2.5 に対し、Am と Cm のそれは 0.86 と低い値となった。これは Am及び Cmの溶離液が少なく、十分なクロマト展開ができなかったことと、流速がコールド試験(0.19 ml/min)に比べ、ホット試験(\approx 0.25 ml/min)の方が早かったことが原因として考えられる。作業用母液から求めた Am-241、Cm-243及びEu-152の全回収率はほぼ100%とみなすことができた。

あった。

2) D00DA (C8) 吸着剤を用いた Am、Cm 及び Eu のカラム分離試験

DOODA (C8) 吸着剤による Am 及び Cm のカラム分離試験では、展開液を 0.005 M TEDGA 含有 3 M 硝 酸溶液を用いて、Am、Cm 及び Eu トレーサ(Am-241、Cm-243 及び Eu-152)をクロマト展開させた。 Fig. 3.2.3-33 に、0.005 M TEDGA 含有 3 M 硝酸を展開液とする DOODA (C8) 吸着剤を用いた Am、Cm 及び Eu の溶離曲線 (クロマト展開結果)を示す。下段 (b) は Am、Cm 及び Eu 全体のクロマトグラフ であり、このうち上段 (a) に Am と Cm のクロマト展開部を拡大した。

Fig. 3.2.3-33 からわかるように、Eu-Cm-Am (重 An から軽 An)の順に溶離され、若干のテイリ ングを示しながらも典型的なクロマト展開であった。同じ溶離液を用いたランタノイド(Nd~Tb) のコールドカラム分離試験の結果と比べると、Euの分配係数(K_a)は半分近い値(1/2.2)となり、こ のクロマト展開も予想より少ない溶離液で行われた。これも、コールド試験とホット試験では展 開液の濃度が若干異なっていたことが一因と考えられる。分離係数 *SF* は Nd/Sm の 2.7 に対し Am/Cm のそれは 2.3 で、若干低い値あった。また、分離度 R_s も Nd と Sm の値 2 に対し、Am と Cm のそれは 1.15 と低い値となったが、この数字は理論上 98%以上分離されていることを意味する。 Am 及び Cm が予想より少ない溶離液でクロマト展開されたこと、流速がコールド試験(流速: 0.20 m1/min)に対し、ホット試験(0.22~0.27 m1/min)の方が早かったこのが原因と考えられる。一方、 Am-241、Cm-243 及び Eu-152 の作業用母液から求めた全回収率はほぼ 100%であり、ばらつきは小 さかった。

④ ホット及びコールドカラム分離試験の比較

TODGA 及び DOODA (C8) 吸着剤を用いたホットカラム実験の結果 (Am、Cm 及び Eu の K_d 値、SF 及び R_s)を Table 3.2.3-7 にまとめた。分配係数 (K_d) については、コールドとホット試験の結果を比較 するために、Am と Cm 及び Nd と Sm ついて Eu による K_d 補正値も括弧内に示した。

TODGA 吸着剤系では、Eu で比較すると、ホット試験の K_d 値はコールド試験のそれよりわずか (1/1.2)小さかった。展開液の微妙な濃度差が K_d 値の差に現れたと思われる。Am・Cm と Nd・Sm の 分離性能で比較すると、分離係数(*SF*)は双方とも同程度に大きな値(≈4)が得られていたが、Am・ Cm の K_d 値はかなり低い値(1/3.6~3.7)であった。コールド試験における Eu の K_d 値で補正すると、 Am(K_d : 0.8₄), Nd(3.0), Cm(3.4), Sm(13), Eu(30)の順に溶離することになる。また、ピーク分解 能(R_s)は、Nd と Sm では 2.5 と優れた値を示したが、Am と Cm の値は 0.86 であった。

一方、DOODA (C8) 吸着剤系では、Eu で比較すると、ホット試験の K_d 値はコールド試験のそれよ り約半分 (1/2.2) も小さかった。これも展開液のわずかな濃度調整の差が K_d 値の違いに現れたと 推測される。Am・Cm と Nd・Sm の分離性能で比較すると、分離係数 (SF) は双方とも同程度 (2.3 と 2.7) であったものの、 K_d 値は Am・Cm の方が高い値 (1.5~1.8 倍) であった。コールド試験におけ る Eu の K_d 値で補正すると、溶離順は TODGA 吸着剤系とは逆に、Eu (6.4), Sm (9.4), Cm (17), Nd (26), Am (40) となる。ピーク分解能 (R_s) は、Nd と Sm では 2 と優れた値に対し、Am と Cm の値は 1.1₅ であ り、TODGA 吸着剤系より若干優れた分離結果であった。

最後に Table 3.2.3-8 中、TODGA 及び DOODA(C8) 吸着剤を用いた抽出カラム特性について、ホ

ット試験結果をまとめた。なお、TODGA及び DOODA(C8)吸着剤いずれも、展開液中の錯形成剤及び 硝酸濃度による K_d値への依存性が高いので、正確な濃度の展開液を調製する必要がある。

(4) まとめ

バッチ法による固液吸着試験の結果をもとに、ランタノイド(Nd、Sm、Eu、Gd 及び Tb)を対象に、 TODGA 吸着剤(展開液には逆抽出剤 DOODA(C2)を含む)と DOODA(C8)吸着剤(展開液には逆抽出剤 TEDGAを含む)を用いたコールドカラム試験を実施し、NdとSmに注目した相互分離性を評価した。 この結果をもとに、Amトレーサ(Am-241)、Cmトレーサ(Cm-243)及びEuトレーサ(Eu-152)を用い て、ホットカラム試験を行い、Am、Cm及びEuの相互分離特性を評価した。

コールド試験では、TODGA 吸着剤を充填したカラムを用いて 0.05 M DOODA (C2) -0.1 M 硝酸を展 開液として溶離曲線を求めたところ、Nd から Gd までのランタノイド (Ln)の分離は極めて良好 (*SF*(Sm/Nd): 4.2)であり、回収率も改善された。溶離順は軽 Ln から重 Ln であった。DOODA (C8) 吸着剤を充填したカラム試験では、0.005 M TEDGA-3 M 硝酸を展開液とすると典型的なクロマト 展開が得られた。特に Sm と Nd は良好に分離された (*SF*(Nd/Sm): 2.7)。溶離順は、TODGA 吸着剤 を用いたクロマト展開とは逆(重 Ln から軽 Ln)であった。

ホットカラム試験では、コールド試験と同じ TODGA 吸着剤カラムと 0.05 M DOODA (C2) -0.1 M 硝 酸展開液を用いて溶離曲線を求めたところ、Am-Cm-Eu (軽 An から重 An)の順に溶離され、典型的 なクロマト展開を示しながら、Am・Cm と Eu はほぼ完全に、Am と Cm もほぼ良好に分離された。Am、 Cm 及び Eu のフラクションにおける回収率は 97~98 %であった。コールド試験における Eu の K_d 値で補正すると、Am(K_d : 0.8₄), Nd(3.0), Cm(3.4), Sm(13), Eu(30)の順に溶離することになる。 ピーク分解能(R_s)は、Nd と Sm の値 2.5 に対し、Am と Cm の値は 0.86 であった。Am と Cm の K_d 値 は Nd と Sm で予想した値より小さかった。硝酸濃度を若干高くし(例えば、0.1~0.3 M 程度)かつ 流速を遅くすれば、Am と Cm の効果的なクロマト展開分離が期待できる。

DOODA (C8) 吸着剤を用いたホットカラム試験では、展開液を 0.005 M TEDGA-3 M 硝酸溶液とした。 TODGA 吸着剤系とは逆の Eu-Cm-Am (重 An から軽 An)の順に溶離され、典型的なクロマト展開が確 認され、Am、Cm 及び Eu は相互分離された。Am、Cm 及び Eu フラクションの回収率は、それぞれ 98、96、82%であった。コールド試験における Eu の K_d 値で補正すると、溶離順は Eu(K_d : 6.4), Sm (9.4), Cm (17), Nd (26), Am (40) となる。ピーク分解能 (R_s) は Nd と Sm では 2 と優れた値であっ たのに対し、Am と Cm の値は 1.15 であった。Am と Cm の K_d 値は Nd と Sm で予想した値より大きか った。展開液の硝酸濃度は 3 M であるので、実廃液の処理法としても魅力がある。流速を遅くな どしてピークをシャープにすれば、より効果的な相互分離が期待できる。

参考文献

[1] Anyun Zhang, Etsushu Kuraoka, Mikio Kumagai, "Impregnation synthesis of a novel macroporous silica-based TODGA polymeric composite and its application in the adsorption of rare earths in nitric acid solution containing diethylenetriaminepentaacetic acid" Eur. Polym. J., 43, pp. 529-539 (2007).

[2] C. J. Miller, A. L. Olson, K. Calvin, "Cesium Absorption from Acidic Solutions Using

Ammonium Molybdophosphate on a Polyacrylonitrile Support (AMP-PAN)" Sep. Sci. Technol., 32, pp. 37-50 (1997).

[3] H. Mimura, H. Ohta, K. Akiba, Y. Onodera, "Selective Uptake and Recovery of Palladium by Biopolymer Microcapsules Enclosing Cyanex 302 Extractant" J. Nucl. Sci. Technol., 38, pp. 342-348 (2001).

[4] Y. Sasaki and S. Tachimori, "EXTRACTION OF ACTINIDES(III), (IV), (V), (VI), AND LANTHANIDES(III) BY STRUCTURALLY TAILORED DIAMIDES" Solvent Extr. Ion Exch., 20, pp. 21-34 (2002).

[5] H. Mimura, T. Kobayashi, K. Akiba, "Chromatographic Separation of Strontium and Cesium with Mixed Zeolite, Column" J. Nucl. Sci. Tech., 32, pp.60–67 (1995).

[6] 日本分析化学会関東支部編, "高速液体クロマトグラフ分析(改訂版)", 産業図書(1988).
Table 3.2.3-1 使用した SiO₂-P の組成

分析項目	分析結果
平均粒径 (µm)	54.7
ポリマー担持量 (wt%)	17.0
細孔容積(cm³/g)	0. 81
平均細孔径(nm)	51

Si02-P (洗浄済み):株式会社UI技研製

Table 3.2.3-2 吸着剤の CHNS 分析結果と抽出剤含有量

抽出剤種類(SiO2-P:抽出剤)	重量 (mg)	N (%)	抽出剤含有量(%)
TODGA(1:1)	2.25	2.51	52.1
TODGA(1.5:1)	2.25	2.07	42.9
TODGA(2:1)	2.21	1.77	36.8
TDDGA(1:1)	2.22	2.12	52.4
TDDGA(1.5:1)	2.38	1.73	42.8
TDDGA(2:1)	2.29	1.57	38.9
TDdDGA(1:1)	2.06	1.85	53.9
TDdDGA (1.5:1)	2.30	1.54	44.2
TDdDGA(2:1)	2.21	1.29	37.1
DOODA(C8) (1:1)	2.18	2.01	44.8
DOODA(C8) (1.5:1)	2.12	1.59	35.6
DOODA(C8) (2:1)	2.38	1.35	30.0
DOODA(C12)(1:1)	2.19	1.86	56.0
DOODA(C12)(1.5:1)	2.23	1.46	44.0
DOODA(C12)(2:1)	2.21	1.24	37.3

Ln	TODGA/ 0.1 M HNO ₃ $K_{\rm d}$ ($SF_{\rm (Nd/Ln)}$)	TODGA/ 0.05 M DOODA (C2) -0.1 M HNO ₃ K_{d} ($SF_{(Nd/Ln)}$)	TODGA/ 0.3 M DOODA(C2) -1 M HNO ₃ $K_{\rm d}$ ($SF_{\rm (Nd/Ln)}$)	TODGA/ 0.5 M DOODA (C2) -1 M HNO ₃ $K_{\rm d}$ ($SF_{\rm (Nd/Ln)}$)
La	0.01		(—)	(—)
Ce	17.5		2.4	2.3
Pr	34		3.4	3.5
Nd	100 (1)	2.6 (1)	1.7 (1)	1.8 (1)
Sm	503 (5.0)	8.4 (3.2)	24 (14)	12 (6.5)
Eu	888 (8.9)	16 (6.2)	60 (35)	29 (16)
Gd	1120 (11)	43 (16.5)	157 (92)	67 (36)
Tb	1950 (20)	79 (30)	274 (159)	94 (51)
Dy	1350		54900	133
Но	1330		3070	158
Er	1480		55700	182
Tm	1680		540000	178
Yb	1680		536000	168
Lu	1780		350000	168
Sc	1670		1.3	0.3
Y	1840		446	168

Table 3.2.3-3 逆抽出剤 DOODA(C2)含有硝酸溶液における TODGA 吸着剤に対する Ln の 分配係数(K_d)と相対的分離係数(SF_{(Nd/Ln}))

Table 3.2.3-4 逆抽出剤 TEDGA 含有硝酸溶液における DOODA(C8)吸着剤に対する Ln の

分配係数(K_d)と相対的分離係数($SF_{(Nd/Ln)}$)

Ln	DOODA (C8) / $3M HNO_3$ $K_d (SF_{(Nd/Ln)})$	DOODA (C8) / 0. 003M TEDGA- 3M HNO ₃ $K_{\rm d}$ ($SF_{\rm (Nd/Ln)}$)	DOODA (C8) / 0. 005M TEDGA- 3M HNO ₃ K _d (SF _(Nd/Ln))	DOODA (C8) / 0. 01M TEDGA- 5M HNO_3 K_d ($SF_{(Nd/Ln)}$)	DOODA (C8) / 0. 03M TEDGA- 5M HNO ₃ $K_{\rm d}$ ($SF_{\rm (Nd/Ln)}$)		
La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu Sc Y	() 116. 1 115. 9 162 (1) 85. 2 (1. 9) 64. 5 (2. 5) 32. 3 (5. 0) 33. 6 (4. 8) 30. 8 24. 9 19. 8 24. 7 18. 6 11. 4 1290 4. 0	55.8 (1) 23.0 (2.4) 17.9 (3.1) 15.5 (3.6) 17.1 (3.3)	84. 9 54. 0 46. 1 ≈ 25 (1) 9. 1 (≈ 2.7) 3. 5 (≈ 7.1) 2. 1 (≈ 12) ≈ 1 (≈ 25) 4. 6 4. 4 3. 4 5. 3 2. 9 4. 1 1. 6 1. 8	80. 9 (1) 22. 8 (3. 5) 12. 2 (6. 6) 12. 5 (6. 5) 16. 5 (4. 9)	$ \begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$		

固相 (抽出剤含浸吸着剤) 液相 (逆抽出剤/硝酸溶液)	TODGA /SiO ₂ -P 0.05 M DOODA (C2)/0.1 M HNO ₃	TODGA /SiO ₂ -P O. 1M DOODA (C2)/3 M HNO ₃	DOODA(C8) /SiO ₂ -P 0.005 M TEDGA /3 M HNO ₃	DOODA(C8) /SiO ₂ -P 3 M HNO ₃
Ln元素、	[①]	[3]	[8]	[×]
La		34 <i>(≈5)</i>	85	31
Се		14	54	120
Pr		33	46	120
Nd	2.6	96	30 <i>(≈25)</i>	160
Sm	8.4	750	9.1	85
Eu	16	1300	3.5	65
Gd	43	3300	2.1	32
Tb	79	4300	0.41 <i>(≈1)</i>	34
Dy		51,000	4.6	31
Но		96,000	4.4	25
Er		52,000	3.4	20
Tm		520,000	5.3	25
Yb		490,000	2.9	19
Lu		340,000	4.1	12
Sc		0.69	1.6	1,300
Y		3,100	1.9	4.0

Table 3.2.3-5 カラム分離試験に対応するバッチ試験で得られた希土類元素の分配係数(Kd値)

()内の値は外挿/内挿して得られた推定値、[]内はバッチ試験で用いた液相条件

吸着剤/展開液	K _d , SF	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb		
TODGA 吸差剤/	K _d (m1/g) (バッチ法)	3. 0 (2. 6)	12.6 (8.4)	30 (43)	68 (79)	_		
$\begin{array}{c} \text{0. 05 M TEDGA} \\ \text{-3 M HNO}_3 \end{array}$	SF(M/Nd) (バッチ法)	1 (1)	4. 2 (3. 2)	10 (6. 2	23 (17)	_		
	$R_{\rm s}$ (Nd/Sm)	2	. 5					
TODGA 吸着剤/	$K_{\rm d}$ (m1/g)	2	12	31	64	_		
0.05 M TEDGA -3 M HNO3	SF (M/Nd)	1	6	16	32	_		
(昨年度の結果)	$R_{\rm s}$ (Nd/Sm)		2					
DOODA (C8) 吸差剤/	K _d (m1/g) (バッチ法)	25. 8 (≈25)	9.4 (9.1)	6. 4 (3. 5)	5.3 (2.1)	4.1 (≈1)		
$\begin{array}{c} 0.005 \text{ M} \text{ TEDGA} \\ -3 \text{ M} \text{ HNO}_3 \end{array}$	SF(Nd/M) (バッチ法)	1 (1)	2.7 (≈2.7)	4.0 (≈7.1)	4.9 (≈12)	6.3 (≈25)		
	$R_{\rm s}$ (Nd/Sm)		2					
DOODA(C8)吸着剤/	$K_{\rm d}$ (m1/g)	21	6.3	4.4	3.6	3.1		
0.005 M TEDGA -3 M HNO ₃	SF (Nd/M)	1	3	4.8	5.8	6.8		
(昨年度の結果)	$R_{\rm s}$ (Nd/Sm)		2					
DOODA (C8) 吸差剤/	K _d (m1/g) (バッチ法)	49.3 (56)	17.6 (23)	11. 2 (18)	7.6 (16)	5.9 (17)		
0.003 M TEDGA -3 M HNO ₃	SF(Nd/M) (バッチ法)	1 (1)	2.8 (2.4)	4.4 (3.1)	6.5 (3.6)	8.4 (3.3)		
	$R_{\rm s}$ (Nd/Sm)	2	. 5					
DOODA (C8) 吸 差 刻/	K _d (m1/g) (バッチ法)	6.6 (19)	3. 3 (11)	2.8 (5.0)	2.4 (7.0)	2.4 (7.4)		
0.03 M TEDGA -5 M HNO ₃	SF(Nd/M) (バッチ法)	1 (1)	2.0 (1.8)	2. 4 (3. 8)	2.8 (2.7)	2.8 (2.6)		
	$R_{\rm s}$ (Nd/Sm)	1	. 1					

 Table 3. 2. 3-6
 TODGA 及び DOODA (C8) 吸着剤によるクロマト展開から得られた Ln の分配係数 (Ka)、

 相対的分離係数 (SF) 及びピーク分解能 (Ra) 及びバッチ試験との比較

吸着剤/展開液	$K_{\rm d}$, SF, $R_{\rm s}$		Am	Cm		Eu	Nd	Sm
TODGA 吸着剤/ 0.005 M TEDGA -0.1 M HNO ₃	K _d (m1/g) (Eu による補 正値)	ホット コールド	0.7 (0.84)	2 (3	. 8 . 4)	25 <i>30</i>	(2.5) <i>3.0</i>	(10. 5) <i>12. 6</i>
	SF	4.0		8.9		4.2		
	R _s	0.86		2.2		2.5		
	$K_{\rm d}$ (m1/g)	ホット	18	7	. 8	2.9	(12)	(4.3)
DOODA(C8)吸着剤/ 0.005 M TEDGA -3 M HNO ₃	(Eu による補 正値)	コールド	(40)	(1	7)	6.4	25.8	9.4
	SF	2.3	2.3		2.7	2.7		
	R _s	1. 1 ₅	1. 15		0.85	2		

 Table 3.2.3-7 TODGA 及び DOODA (C8) 吸着剤のクロマト展開から得られた Am、Cm 及び Eu の分配

 係数(K_d)、分離係数(SF)及びピーク分解能(R_s)並びに Nd 及び Sm との比較

Table 3.2.3-8 TODGA及びDOODA(C8)吸着剤を用いた抽出カラム特性のまとめ

カラム	TODGA 吸着剤カラム	DOODA 吸着剤カラム
[展開液]	[0.05 M DOODA(C2)/0.1 M HNO ₃]	[0.005 M TEDGA/3 M HNO_3]
吸着容量	0.64 mmol/g	0.78 mmol/g
次盛山百	$Am \rightarrow Cm$	$Cm \Rightarrow Am$
谷西町県	$[\mathrm{Nd} \Rightarrow \mathrm{Gd} (\mathrm{Tb})]$	$[Tb \rightarrow Nd]$
	Am: 97%, Cm: 98%, Eu: 99%	Am: 98%, Cm: 96%, Eu: 82%
回収率	(それぞれの全回収率は 100%)	(それぞれの全回収率は 100%)
	[Nd: 99%, Sm: 77, Eu: 88%]	[Nd: 95%, Sm: 94, Eu: 99%]
分配係数 (K_d)	$K_{\rm d}$ (Am) : 0.7, $K_{\rm d}$ (Cm) : 2.8	$K_{\rm d}$ (Am) : 18, $K_{\rm d}$ (Cm) : 7.8
分離係数(SF)	<i>SF</i> (Cm/Am): 4.2 [<i>SF</i> (Sm/Nd): 4.2]	SF(Am/Cm): 2.3 [SF(Nd/Sm): 2.7]
	R _s (Am/Cm): 0.86	R _s (Am/Cm): 1.15
分解能(R _s)	[Am・Cm/Eu の分離は良]	[Am/Eu の分離は良、Cm と Eu は不十分]
[分離度]	$R_{\rm s}$ (Nd/Sm) : 2.5	$R_{\rm s}({ m Nd/Sm})$: 2.0
	[Nd, Sm, Eu 分離は良]	[Tb-Sm は悪いが、Nd-Sm は良]
宓 谢汯县	Am まで: 12.5 ml (ピーク: 8.8 ml)	Am まで: 120 ml (ピーク: 77 ml)
伯施攸里	Cm まで: 30 ml(ピーク: 17 ml)	Cm まで: 60 ml (ピーク: 38 ml)
	Am・Cm の K _d 値が低すぎ、溶離液量も小	Am・Cm については適当な K _d 値。そのため溶
	なく、クロマト展開が不十分。K _d 値が	離液量も適当。 中重 Ln の相互分離性は低い
総合評価	若干高くなる展開液を選定し、流速を	が、流速を遅くすればより良好な Am/Cm 分
	遅くすればより良好な Am/Cm 分離が期	離が期待。TEDGA 濃度が低く、高い酸性条
	待。Ln の相互分離性も高い。	件が魅力(3 M HNO ₃)。



DOODA(C8)

DOODA(C12)

Fig. 3.2.3-1 用いた新抽出剤の構造



Fig. 3.2.3-2 抽出剤含浸 SiO₂-P の調製手順



Fig. 3.2.3-3 TODGA 含浸吸着剤の希土類元素に対する吸着率 (V/m = 100 ml/g, [Ln³⁺] = 10 ppm, 温度 25℃)



Fig. 3.2.3-4 TODGA 含浸吸着剤の希土類元素に対する分配係数 (V/m = 100 ml/g, [Ln³⁺] = 10 ppm, 温度 25℃)







Fig. 3.2.3-6 TDDGA 含浸吸着剤の希土類元素に対する分配係数 (V/m = 100 ml/g, [Ln³⁺] = 10 ppm, 温度 25℃)



Fig. 3.2.3-7 TDdDGA 含浸吸着剤の希土類元素に対する吸着率 (V/m = 100 ml/g, [Ln³⁺] = 10 ppm, 温度 25℃)



Fig. 3.2.3-8 TDdDGA 含浸吸着剤の希土類元素に対する分配係数 (V/m = 100 ml/g, [Ln³⁺] = 10 ppm, 温度 25℃)



Fig. 3.2.3-9 DOODA(C8)含浸吸着剤の希土類元素に対する吸着率 (V/m = 100 ml/g, [Ln³⁺] = 10 ppm, 温度 25℃)



Fig. 3.2.3-10 DOODA(C8)含浸吸着剤の希土類元素に対する分配係数 (V/m = 100 ml/g, [Ln³⁺] = 10 ppm, 温度 25℃)



Fig. 3.2.3-11 DOODA(C12)含浸吸着剤の希土類元素に対する吸着率 (V/m = 100 ml/g, [Ln³⁺] = 10 ppm, 温度 25℃)



Fig. 3.2.3-12 DOODA(C12)含浸吸着剤の希土類元素に対する分配係数 (V/m = 100 ml/g, [Ln³⁺] = 10 ppm, 温度 25℃)



Fig. 3.2.3-13 吸着剤のNdの吸着挙動時間変化
(V/m = 100 ml/g, [Nd³⁺] = 10 ppm, 温度 25℃)
(TODGA 含浸吸着剤 [HNO₃⁺] = 0.1 M, それ以外の吸着剤 [HNO₃⁺] = 3 M)



振り混ぜ時間(h)

Fig. 3.2.3-14 吸着剤のEuの吸着挙動時間変化
(V/m = 100 m1/g, [Eu³⁺] = 10 ppm, 温度 25℃)
(TODGA 含浸吸着剤 [HN0₃⁺] = 0.1 M, それ以外の吸着剤 [HN0₃⁺] = 3 M)

液相の条件

番 号	逆抽出剤 DOODA(C2) (M)	硝酸濃度(M)
1	0.05	0.1
2	0.05	3
3	0.1	3
4	0.3	0.1
6	0.3	1
6	0.3	3
7	0.5	1
×	0	0.1



Fig. 3.2.3-15 各種濃度の逆抽出剤 DOODA(C2) を液相に含む TODGA 含浸吸着剤の希土類元素に 対する分配係数(K_d)測定結果

液相の条件

番 号	逆抽出剤 TEDGA (M)	硝酸濃度 (M)
8	0.005	3
9	0.01	3
\bigcirc	0.03	3
×	0	3



 Fig. 3.2.3-16 各種濃度の逆抽出剤 TEDGA を水相に含む DOODA(C8)含浸吸着剤の希土類元素に対する分配係数(K_d)測定結果



 (b) DOODA(C8)吸着剤(液相: 0.005M TEDGA/3M HNO₃)
 Fig. 3.2.3-17 温度変化(25℃及び 50℃)による Ln の分配係数(K_d) (撹拌時間: 3 h)



Fig. 3.2.3-18 飽和吸着量評価(Eu)



Fig. 3.2.3-19 TODGA 吸着剤に対する Nd、Sm 及び Eu の分配係数(K_d)の γ 線照射依存性
 (液相: 10 ppmLn を含む 0.05 M DOODA(C2)-0.1 M HNO₃溶液)



 Fig. 3.2.3-20 DOODA(C8)吸着剤に対する Nd、Sm 及び Eu の分配係数(K_d)の γ 線照射依存性 (液相: 10 ppm Ln を含む 0.005 M TEDGA-3 M HNO₃溶液)



Fig. 3.2.3-21 カラム分離試験装置の概念図とカラム部の詳細



Fig. 3.2.3-22 液体シンチレーション計数によるα線とβ線の波形分別スペクトル



Fig. 3.2.3-23 Si 検出器による Cm トレーサ(Cm-243+Cm-244)のα線スペクトル



Fig. 3.2.3-24 作業用トレーサ原液及び調整した母液のγ線スペクトル

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu	Sc	Y
V _R (m1)	13	13	13	15	53	124	250	-	-	-	-	-	-	-	13	-
回収率(%)	99	96	90	93	59	48	28	0	0	0	0	0	0	0	69	0
$K_{\rm d}({\rm m}1/{\rm g})$	≤1.4	≤1.4	≤1.4	2.0	12	31	64	>64	>64	>64	>64	>64	>64	>64	≤1.4	>64

クロマト展開から得られた各 Ln 元素のピーク溶離位置 $V_R(m1)$ 、回収率(%)および $K_d(m1/g)$



Fig. 3.2.3-25 逆抽出剤 DOODA (C2) を含む展開液による TODGA 含浸吸着剤を用いた Ln (III)の クロマト展開結果 (16 元素系: 10 ppm Ln)

	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
V _R (m1)	15	53	124	250	-
回収率(%)	93	59	48	28	0
$K_{\rm d}({\rm m1/g})$	2	12	31	64	>64
(バッチ法の値)	(2.6)	(8.4)	(16)	(43)	(79)
SF (Ln/Nd)	1	6	16	32	>32
(バッチ法の値)		(3.2)	(6.2)	(17)	(30)

クロマト展開から得られた各 Ln 元素のピーク溶離位置 V_{R} (mL)、 回収率(%)、 K_{d} (m1/g)および相対的分離係数 SF (Ln/Nd)



 Fig. 3.2.3-26 逆抽出剤 DOODA (C2) を含む展開液による TODGA 含浸吸着剤を用いた Ln(III)の

 クロマト展開結果(5元素系: 10 ppm Nd, Sm, Eu, Gd, Tb)

	La	Се	Pr
V _R (m1)	55	118	-
回収率(%)	44	46	0
$K_{\rm d}({ m ml/g})$	12	30	>60
(バッチ法の値)	(≈5)	(14)	(33)
SE(In/Ia)	1	2~3	>5
Sr (LN/LA)		(≈ 3)	(≈7)

クロマト展開から得られた各 Ln 元素のピーク溶離位置 V_{R} (mL)、 回収率(%)、 K_{d} (m1/g)および相対的分離係数 SF(Ln/La)



Fig. 3.2.3-27 逆抽出剤 DOODA(C2)を含む展開液による TODGA 含浸吸着剤を用いた La(III)、 Ce(III)および Pr(III)のクロマト展開結果(3元素系: 100 ppm La, Ce, Pr)

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu	Sc	Y
V _R (m1)	≈9	-	-	-	-	-	>200	>200	1	-	-	-	-	-	-	80
回収率(%)	110	0	0	0	0	0	19	18	6.5	4.3	14	4.6	10	30	0	98
$K_{\rm d}$ (m1/g)	≤0.4	>50	>50	>50	>50	>50	-	-	-	-	_	-	-	_	>50	29

クロマト展開から得られた各 Ln 元素のピー	^フ 溶離位置 V _R (mL)、回収率(%)および	$K_{\rm d}({\rm ml/g})$
------------------------	---	-------------------------



Fig. 3.2.3-28 硝酸溶液のみによる DOODA(C8)含浸吸着剤を用いた Ln(III)のクロマト展開結果 (16 元素系)

	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Y
V _R (m1)	-	-	-	>200	>200	80
回収率(%)	0	0	0	19	18	98
$K_{\rm d}({ m m1/g})$	>50	>50	>50	-	-	30
(バッチ法の値)	(160)	(85)	(65)	(32)	(34)	(4)
SF (Nd/Ln)	1	-	-	-	-	-
(バッチ法の値)		(1.9)	(2.5)	(4.6)	(5.0)	(40)

クロマト展開から得られた各 Ln 元素のピーク溶離位置 $V_{R}(m1)$ 、 回収率(%)および $K_{d}(m1/g)$



Fig. 3.2.3-29 硝酸溶液のみによる DOODA(C8)含浸吸着剤を用いた Ln(III)のクロマト展開結果(5 元素系: 10 ppm Nd, Sm, Eu, Gd, Tb)

	La	Се	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu	Sc	Y
$V_R(m1)$	-	-	-	86	32	25	22	20	11	13	13	13	13	13	22	18
回収率(%)	5.6	0.0	0.0	64	84	89	85	84	72	72	76	69	69	70	66	67
$K_{\rm d}({\rm ml/g})$	-	>60	>60	21	6.4	4.6	3.8	3.3	0.9	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	3.8	2.8

クロマト展開から得られた各 Ln 元素のピーク溶離位置 $V_R(mL)$ 、回収率(%)および $K_d(m1/g)$



 Fig. 3.2.3-30 逆抽出剤 TEDGA を含む展開液による DOODA(C8)含浸吸着剤を用いた Ln(III)の

 クロマト展開結果(16 元素系: 10 ppm Ln)

	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
V _R (ml)	86	32	25	22	20
回収率(%)	64	84	89	85	84
$K_{\rm d}({\rm ml/g})$	21	6.3	4.4	3.6	3.1
(バッチ法の値)	(≈25)	(9. 1)	(3. 5)	(2. 1)	(≈1)
SF (Nd/Ln)	1	3. 3	4.8	5.8	6.8
(バッチ法の値)		(≈3)	(≈7)	(≈12)	(≈ 25)

クロマト展開から得られた各 Ln 元素のピーク溶離位置 $V_{R}(m1)$ 、 回収率(%)、 $K_{d}(m1/g)$ および相対的分離係数 SF(Nd/Ln)



Fig. 3.2.3-31 逆抽出剤 TEDGA を含む展開液による DOODA(C8)含浸吸着剤を用いた Ln(III)のクロ マト展開結果(5元素系: 10 ppm Nd, Sm, Eu, Gd, Tb)



(a) Am と Cm のクロマト展開(拡大部)



(b) Am、Cm 及び Eu のクロマト展開 (クロマト全体)

Fig. 3.2.3-32 0.05 M DOODA(C2)含有 0.1 M 硝酸を展開液とする TODGA 吸着剤を用いた Am、Cm 及び Eu のクロマト展開

(試料及び洗浄液: 3 M HNO₃、流速: ≈0.25 m1/min, 温度: 25℃)



(b) Am、Cm 及び Eu のクロマト展開 (クロマト全体)

```
Fig. 3.2.3-33 0.005 M TEDGA 含有3 M 硝酸を展開液とする DOODA(C8)吸着剤を用いた
Am、Cm 及び Eu のクロマト展開
```

(試料及び洗浄液: 3 M HNO₃、流速: 0.22~0.27 ml/min, 温度: 25℃)

3.3 分離技術評価

3.3.1 プロセス評価

(1) 目的

高速増殖炉(FBR)使用済燃料の再処理で発生する高レベル廃液(HLW)からアメリシウム (Am)、キュリウム(Cm)等のマイナーアクチノイド(MA)を回収し燃料としてリサイクル使用 する目的で、新しい抽出剤を用いる溶媒抽出法での元素分離方法を検討した(Fig. 3. 3. 1-1)。 前段の燃料再処理工程では使用済燃料の溶解液からリン酸トリブチル(TBP)等を用いてウラン、 プルトニウムが回収される。そこで発生する抽残液に含まれる MA を、疎水性のジオキサオクタ ンジアミド(DOODA(C8))及び親水性のテトラエチルジグリコールアミド(TEDGA)を各々有機相 及び水相に併用する多段抽出法、さらに NTA アミド(C8)による多段抽出法によって順次分離回収 することが狙いである(Fig. 3. 3. 1-2)。

ここでは MA の 99.9%回収条件、また MA と核分裂生成物(FP)元素との効率的な分離条件、 ランタノイド(Ln)相互分離条件を検討した。検討に当たって本事業で得た疎水性配位子と親水 性配位子を併用する条件での元素抽出挙動の知見を活用した。

本研究では、分離工程にミキサセトラ型抽出器を用いることを想定した。各プロセスパラメー タを設定したプロセス解析を行い、安定的に MA を抽出できるプロセス条件を確認するとともに、 Ln 及び Ln 以外の FP の移行傾向を把握した。解析に当たっては、原子力機構がこれまでに開発 してきた抽出分離工程シミュレーションコード PARC-MA を活用した。Fig. 3.3.1-3 にプロセス 評価の手順を示した。

(2) 検討方法

① シミュレーションコード PARC-MA の概要

これまで原子力機構では、PUREX 法に代表される多段溶媒抽出プロセスのシミュレーション解 析を目的として PARC コードを整備してきた[1]。PARC はパルスカラム、ミキサセトラ等の抽出 装置を複数個相互連結したプロセスを解析対象としている。

本研究で使用した PARC-MA は、従来 PUREX で用いられてきたリン酸トリブチル(TBP) に限ら ず、近年研究が進められている TDdDGA や本事業で着目している DOODA 等、新規抽出剤を用いる 抽出分離プロセスのシミュレーション解析に対応できるよう PARC を改良整備したものであり、 計算解析とミキサセトラ試験との比較検証も進められその有用性が示されてきた[2]。

PARC-MA の主な入力項目は、解析対象とする化学種の定義(元素名、イオン電荷等)、抽出装置の型、寸法(容積等)、連結条件、抽出器各段の硝酸及び金属の初期濃度分布、フィード条件(流量、濃度組成)、温度条件、水相・有機相の初期配位子濃度等である。また主な出力項目は、 過渡状態の各時刻及び定常状態の各抽出器各段での水相及び有機相内の硝酸と金属の濃度(配位 子と結合したものと結合していないものを別個に出力)、物質収支等である(Fig 3.3.1-4)。

PARC-MA の特長としてインタプリタ入力機能があり、これにより解析者はソースプログラムの 再編集等の煩雑な作業なしに分配比等のモデルを自在に変更し、コードに組み込むことが可能で ある。これは他のコードには無い機能である。

② 各元素の分配比推算モデル

1) 疎水性配位子 DOODA による有機相への抽出モデル

まず親水性配位子を用いない、疎水性配位子(抽出剤)のみ用いる分配モデルについて述べる。 解析に当たって以下のように抽出モデルを仮定して数式モデルを作成した。水相から有機相へ移 行した金属元素 M は、有機相中の DOODA(C8)(以下、DOODA という)分子 a 個と結合した状態で 有機相中に存在するとした(式 3.3.1-1~4, Fig. 3.3.1-5)。なお、a の実測値は文献[3]に記 述されている。

$$M^{n+} + n \operatorname{NO}_{3} + a (\text{DOODA}) \iff M(\operatorname{NO}_{3})_{n}(\operatorname{DOODA})_{a}$$
 (3. 3. 1-1)

$$K_{ex} = \frac{[\mathrm{M}(\mathrm{NO}_3)_n(\mathrm{DOODA})_a]_{\mathrm{org}}}{[\mathrm{M}^{n+}]_{\mathrm{aq}}[\mathrm{NO}_3^-]_{\mathrm{aq}}^n[\mathrm{DOODA}_{\mathrm{free}}]_{\mathrm{org}}^a}$$
(3. 3. 1-2)

分配比
$$D_M = \frac{[M(NO_3)_n(DOODA)_a]_{org}}{[M^{n+}]_{aq}} = K_{ex}[NO_3^-]_{aq}^n[DOODA_{free}]_{org}^a$$
 (3. 3. 1-3)

$$= K' \left[\text{DOODA}_{\text{free}} \right]_{\text{org}}^{a}$$
(3. 3. 1-4)

式 3.3.1-4 の K'は、本事業で実施した硝酸-DOODA(C8)系分配実験で得た分配比 D_Mをフリー抽 出剤濃度 [DOODA_{free}]_{org}の a 乗で除することで得られる。パラメータ a (定数) 及び K' (水相硝 酸濃度の関数) は、実験データを整理し最小二乗法により得た。分配実験データを忠実に再現す るため、a は整数ではなく、実数とした。ここでフリー抽出剤濃度は、分配実験で使用した金属 物質量が十分小さいことから、硝酸の分配比から有機相中の硝酸濃度を推定し算出した。また実 験の進展により新たなデータが得られた元素については、必要に応じてモデルを見直した。

得られた硝酸及び各元素の分配モデルを式 3.3.1-5~3.3.1-24 に示す。シミュレーション計算 にあたりこれらのモデルを PARC-MA コードに組み込んだ。

(硝酸の分配モデル)

 $D_{H} = 10^{(-0.265 + 1.561 \cdot LogH)} \cdot [\text{DOODA}_{\text{free}}]_{\text{org}}^{1.0}$ (3. 3. 1–5)

ここで LogH=log₁₀[H]_{aq}

(ウランの分配モデル)

$$D_{U} = 10^{(1.214 + 4.517 \cdot LogH + 2.037 \cdot LogH^{2})} \cdot [\text{DOODA}_{\text{free}}]_{\text{org}}^{1.56}$$
(3. 3. 1-6)

(ブルトニウムの分配モデル)

$$D_{r_u} = 10^{(1,786+4,419 \cdot LogH + 2,301 \cdot LogH^2) \cdot [DOODA_{new}]_{ug}^{1.59}$$
 (3. 3. 1-7)
(アメリシウムの分配モデル)
 $D_{4m} = 10^{(1,816+4,921 \cdot LogH + 2.619 \cdot LogH^2) \cdot [DOODA_{new}]_{ug}^{2.06}$ (3. 3. 1-8)
(キュリウムの分配モデル)
 $D_{Cm} = 10^{(0,937+5,991 \cdot LogH + 3.345 \cdot LogH^2) \cdot [DOODA_{new}]_{ug}^{2.04}$ (3. 3. 1-9)
(ランタンの分配モデル)
 $D_{La} = 10^{(1,738+4,311 \cdot LogH + 3.512 \cdot LogH^2) \cdot [DOODA_{new}]_{ug}^{2.07}$ (3. 3. 1-10)
(セリウムの分配モデル)
 $D_{cv} = 10^{(1,738+4,311 \cdot LogH + 3.512 \cdot LogH^2) \cdot [DOODA_{new}]_{ug}^{2.06}$ (3. 3. 1-11)
(ブラセオジムの分配モデル)
 $D_{rv} = 10^{(1,703+4,319 \cdot LogH + 3.506 \cdot LogH^2) \cdot [DOODA_{new}]_{ug}^{2.06}$ (3. 3. 1-12)
(ネオジムの分配モデル)
 $D_{hv} = 10^{(1,642+4,290 \cdot LogH + 3.694 \cdot LogH^2) \cdot [DOODA_{new}]_{ug}^{2.06}$ (3. 3. 1-13)
(サマリウムの分配モデル)
 $D_{Sw} = 10^{(1,588+4,202 \cdot LogH + 3.646 \cdot LogH^2) \cdot [DOODA_{new}]_{ug}^{2.01}$ (3. 3. 1-14)
(エウロビウムの分配モデル)
 $D_{Lw} = 10^{(1,149+3,641 \cdot LogH + 3.343 \cdot LogH^2) \cdot [DOODA_{new}]_{ug}^{2.01}$ (3. 3. 1-15)
(ガドリニウムの分配モデル)
 $D_{Sw} = 10^{(0,638+3,184 \cdot LogH + 1.871 \cdot LogH^2) \cdot [DOODA_{new}]_{ug}^{1.53}$ (3. 3. 1-17)
(イットリウムの分配モデル)
 $D_{s} = 10^{(0,674+2,772 \cdot LogH + 2.824 \cdot LogH^2) \cdot [DOODA_{new}]_{ug}^{1.58}$ (3. 3. 1-18)

(ジルコニウムの分配モデル)

$$D_{Zr} = 10^{\wedge} \left(0.664 + 2.209 \cdot LogH + 3.849 \cdot LogH^2 \right) \cdot \left[\text{DOODA}_{\text{free}} \right]_{\text{org}}^{1.50}$$
(3. 3. 1–19)

(モリブデンの分配モデル)

$$D_{Mo} = 10^{(0.289 + 1.467 \cdot LogH + 1.293 \cdot LogH^2)} \cdot [\text{DOODA}_{\text{free}}]_{\text{org}}^{1.00}$$
(3. 3. 1–20)

(テクネチウムの分配モデル)

$$D_{Tc} = 10^{(1.643 + 0.670 \cdot LogH + 0.997 \cdot LogH^2)} \cdot [DOODA_{free}]_{org}^{1.29}$$
(3. 3. 1-21)

(パラジウムの分配モデル)

$$D_{Pd} = 10^{\wedge} (1.792 + 1.967 \cdot LogH + 1.758 \cdot LogH^2) \cdot [\text{DOODA}_{\text{free}}]_{\text{org}}^{2.03}$$
(3. 3. 1-22)

(バリウムの分配モデル)

$$D_{BA} = 10^{\wedge} (1.230 + 3.738 \cdot LogH + 0.088 \cdot LogH^2) \cdot [\text{DOODA}_{\text{free}}]_{\text{org}}^{1.69}$$
(3. 3. 1-24)

2) 親水性配位子 TEDGA が存在するときの水相への逆抽出モデル

金属イオンと親水性配位子との水相中での結合反応については、金属イオンは水相中の TEDGA 分子 b 個と結合した状態で水相中に存在するとした(式 3.3.1-25~26 及び Fig. 3.3.1-5)。ここで M^{n+}_{free} は、TEDGA と結合していない(すなわちフリーの)金属イオン、TEDGA_{free} は金属イオンと結合していない TEDGA 分子、M(TEDGA)_bⁿ⁺ は TEDGA と結合した金属イオンを表す。

$$M^{n+}_{free} + b \text{ TEDGA}_{free} \leftrightarrow M(\text{TEDGA})_{b}^{n+}$$
 (3. 3. 1-25)

$$\beta = \frac{\left[M(\text{TEDGA})_b^{n^+}\right]_{aq}}{\left[M^{n^+}_{\text{free}}\right]_{aq}\left[\text{TEDGA}_{\text{free}}\right]_{aq}^b}$$
(3. 3. 1-26)

親水性配位子が存在しないときの分配比を D_wとすると、前節で述べたように

$$D_{M} = \frac{[M(NO_{3})_{n}(DOODA)_{a}]_{org}}{[M^{n+}_{free}]_{aq}}$$
(3.3.1-3),

である。一方、親水性配位子が存在するときの分配比を D_w'とすると、

$$D'_{M} = \frac{[M(NO_{3})_{n}(DOODA)_{a}]_{org}}{[M^{n+}_{free}]_{aq} + [M(TEDGA)^{n+}_{b}]}$$
(3. 3. 1-27)

である。式(3.3.1-25), (3.3.1-26), (3.3.1-3)'を整理すると、

$$D'_{M} = D_{M} \frac{1}{1 + \beta [\text{TEDGA}_{\text{free}}]^{b}_{\text{aq}}} \quad , \quad (\texttt{IL} \cup b \ge 0, \quad \beta \ge 0$$

$$(3. 3. 1-28)$$

となる。ここで b 及び β は、DOODA-TEDGA 系分配実験データから得られる。このモデルは、水相中の TEDGA 濃度=0 M のとき D_M は D_M に一致し、TEDGA 濃度>0 のとき TEDGA 濃度が大きくなるにつれ β とb に従って分配比を低下させる。

硝酸の分配比は、TEDGA による影響はないものとした。また Sr, Mo, Tc, Pd, Ba, Cs の 6 元 素は、その分配比が水相 TEDGA 濃度の影響を受けないことが実験で分かったため、TEDGA 濃度に 依存しないモデルとした。

各元素について TEDGA が存在するときの分配モデルを式 3.3.1-29~3.3.1-41 に示す。これら のモデルを PARC-MA コードに組み込んだ。PARC-MA の計算では式 3.3.1-25 の平衡が瞬時に成り 立ち、式 3.3.1-26 が常に成り立っていると仮定している。

(水相に TEDGA が存在するときのウランの分配モデル)

$D'_U = D_U \frac{1}{1 + 10^{2.0} [\text{TEDGA}_{\text{fm}}]_{\text{max}}^{0.8}}$	(3. 3. 1-29)
(同 プルトニウムの分配モデル)	
$D'_{Pu} = D_{Pu} \frac{1}{1 + 10^{6.4} [\text{TEDGA}_{\text{free}}]_{\text{aq}}^{1.3}}$	(3. 3. 1-30)
(同アメリシウムの分配モデル)	
$D'_{Am} = D_{Am} \frac{1}{1 + 10^{7.3} [\text{TEDGA}_{\text{free}}]_{\text{aq}}^{2.7}}$	(3. 3. 1-31)
(同キュリウムの分配モデル)	
$D'_{Cm} = D_{Cm} \frac{1}{1 + 10^{9.1} [\text{TEDGA}_{\text{free}}]_{\text{aq}}^{3.5}}$	(3. 3. 1-32)
(同 ランタンの分配モデル)	
$D'_{La} = D_{La} \frac{1}{1 + 10^{3.8} [\text{TEDGA}_{\text{free}}]_{\text{aq}}^{1.6}}$	(3. 3. 1–33)
(同 セリウムの分配モデル)	
$D'_{Ce} = D_{Ce} \frac{1}{1 + 10^{4.6} [\text{TEDGA}_{\text{free}}]_{\text{aq}}^{1.9}}$	(3. 3. 1-34)
(同プラセオジムの分配モデル)	
$D'_{Pr} = D_{Pr} \frac{1}{1 + 10^{5.2} [\text{TEDGA}_{\text{free}}]_{\text{aq}}^{2.1}}$	(3. 3. 1–35)
(同 ネオジムの分配モデル)	
$D'_{Nd} = D_{Nd} \frac{1}{1 + 10^{5.5} [\text{TEDGA}_{\text{free}}]^{2.1}_{\text{aq}}}$	(3. 3. 1-36)

③ HLW フィード組成及び解析フローシート

プロセスへの HLW フィード組成は、再処理プロセス・化学ハンドブック第2版[4], 1.16 節に 掲載された高速増殖炉の使用済燃料の組成に基づいている。ハンドブックの組成は、MA リサイ クル炉心,約150 GWd/tHM,5 年冷却を想定して ORIGEN-2.2upj コードを用いて燃焼計算を行っ たもので、U, Pu, MA 燃料(金属量)1 トン当たりの各元素の物質量をまとめたものである。炉 心部の MOX 燃料と軸方向ブランケット燃料は一体化されているとして、MOX 部とブランケット部 を一定割合で混合した組成となっている。

本 MA 回収プロセスに先立って次に示す元素が既に回収除去されたと仮定した。U 及び Pu の 99.8 %, Mo の 22.5%, Tc の 90%, Pd の 25%である。HLW フィードに含まれる各元素の濃度は、 溶液の濃度調整が適当になされたとして想定した。また Rb は Cs と同様の挙動を取ると推察され ることから、Cs 濃度に Rb の物質量を併せて含めた。元素組成を Table 3.3.1-1 に示す。PARC-MA コードでは直接扱わないが、参考として放射能組成をあわせて示す。また、各元素 1 mol に 含まれる主な同位体の物質量 [mol] 、放射能[Bq]及び同位体の半減期[5]について Table 3.3.1-2(a)~(d)に示す。同位体組成は、炉型、燃焼度、冷却期間によって変化しうる。

各元素の挙動傾向の把握のため、基本プロセスフローシートを設定した。Fig. 3.3.1-6 に示 す。MS を2台とし有機相のラインで相互に連結した。第1ミキサセトラ(MS-1)において An, Ln を DOODA によって有機相に抽出、第2ミキサセトラ(MS-2)において TEDGA を導入し TEDGA と結合する元素を水相側に移行させるプロセスを検討した。

検討したパラメータは、MS-1 への HLW フィード濃度、MS-2 水相 TEDGA 濃度、MS-2 水相硝酸濃度、MS-1 有機相フィード流量、MS-2 有機相フィード流量、MS-2 水相流量である。

④ MA分離フローシートの改良

Fig. 3.3.1-6 の様に各運転条件が元素移行率にどのように影響を与えるかを把握するため、 MS2 段の簡単なプロセスフローを設定した。ここでは、より詳細な元素分離を行うよう MS 段数 を増やして検討する。第1ミキサセトラ (MS-1) では An, Ln を共に DOODA によって有機相に抽 出する。第2、第3ミキサセトラ (MS-2, MS-3) において TEDGA を導入し TEDGA と結合する元素 を水相側に移行させる。MS-2 では水相側へ Pd, Zr を移行させ、MS-3 では Am と Cm を相互分離す るため水相側へ Cm 全量を移行させる。第4ミキサセトラ (MS-4) では DOODA のみによって Am と Sr 分離するプロセスを検討した。なお An/Ln 分離については別節で説明する。なお、DOODA 及び TEDGA を併用する溶媒抽出法では、An/Ln の相互分離は困難であり、別途 NTA アミド等の配位子 を用いる分離サイクルを検討する必要がある。

⑤ Am/Cm/Ln 分離目標について

高レベル廃液からの MA 回収に関して、回収割合の目標値は放射能量、発熱量等の観点からい くつか検討されている[6-8]。本研究では、廃液からの MA 回収目標値を 99.9%としている。 DOODA-TEDGA プロセスで分離されて得られた Am フラクションは、分離後に短期間の間に燃料製 造工程へ供給されることから、発熱性元素である Cm が可能な限り含まれないことが必要である。 一方 Cm フラクションは一定期間の中間保管の後、燃料製造工程へ供給されるとすれば、半減期 の長い Am が多少混入することは許されると想定される。以上よりできるだけ Cm が共存しない Am を得ることを目標とする。

Am, Cm 両フラクションに含まれる FP 元素(Ln 含む)の分離目標は、FBR サイクル実用化戦略 調査研究(FS)フェーズ II 技術検討書[8]を一つの参考とする。そこでは新燃料(U, Pu 等)へ の FP 混入割合 0.14 wt%以下と目標値を設定している(湿式再処理によって元素分離する場合 の目標値)。本研究ではこれを参考に Am 中の FP 含有量、Cm 中の FP 含有量をそれぞれ独立に最 大 0.14 wt%と設定する。An/Ln の分離のための有望な抽出剤として NTA アミド(C8)が見いだ されている。NTA アミドを用いることで比較的高い硝酸濃度(水相 0.1~0.2 M)でも十分な An/Ln 分離比が得られる。現行 PUREX の U/Pu 分離部の硝酸濃度が約 0.2 M であることから、十 分に実現可能性のある硝酸濃度である。

⑥ アクチノイド/ランタノイド分離プロセス計算

An/Ln 分離プロセスとして、本事業で新規に見出された NTA アミド(C8)を有機相に抽出剤とし て用いることを検討した。プロセス計算では、上記 PARC-MA の適用が現時点で難しいため、表計 算ソフト EXCEL を用いた解析的な簡易計算を行った。このツールは水相及び有機相の流量比、元 素の分配比を指定することで、各段の元素濃度を解析的に算出するものである。

⑦ 分離された各フラクションの放射能減衰評価

ここでは各フラクションについて ORIGEN コードによる放射能減衰計算を行い、相互分離後の 放射能の変化を検討した。計算には ORIGEN-2. 2upj を用いた。ORIGEN ライブラリとして JAEA が 整備した JENDL-3.3 ベースの崩壊ライブラリを用いた。なお、本検討では、分離プロセスにおい
てフィード組成に Ru-Rh, Np を含めていない。FP として含まれる Ru-Rh は半減期が短く十分減 衰させれば安定 Pd となる。Np に関しては、複数の原子価をとり、分離プロセス中で複雑に挙動 する可能性がある。また Am と共に Np を炉心燃料としてリサイクルするためには、適切なフラク ションへ分離させる必要があることから、さらなる検討が必要である。

(3) 結果及び考察

PARC-MA コードの計算結果は、主に各フラクション(MS-1 水相・有機相出口、MS-2 水相・有 機相出口)への物質量移行割合を指標としてまとめた。金属元素の移行割合は、定常状態(抽出 器内の全元素の濃度が相互に平衡となって経時変化がなくなった状態)における各フラクション 出口への単位時間当たり移行量[mol/h]を MS-1 への単位時間当たりのフィード量[mol/h]で除し て求めた。計算結果の表では、小数点以下を四捨五入した。また、表が煩雑になるのを避けるた め、移行割合 99%超を'○'、99.9%超を'◎'と表記した。

移行割合[%] = 100 × (抽出器出口濃度 [mol/L]×出口流量 [L/h]) / (MS-1へのフィード濃度 [mol/L]×フィード流量流量 [L/h]) (3.3.1-42)

① 基本フローシートのシミュレーション結果

まず初めに、基本フローシート (Fig. 3.3.1-6) のシミュレーションで得られた各フラクショ ンへの各元素の移行割合を Table 3.3.1-3(a)~(b)に示す。

シミュレーションの結果、各ケースに共通的な点として An, Ln の全元素は MS-1 において 99.9%超が抽出され、全量が MS-2 に移行した。MS-1 では、U, Pu, Ln, Zr の有無が MS-1 での Am, Cm 抽出挙動に与える影響は非常に小さく、全ケースともほぼ同じ傾向であった。

② MS-1 フィード濃度がプロセスに与える影響

次に HLW フィードの濃度についての検討を行った。基本フローシートに対し、MS-1 HLW フィ ードの金属濃度を標準濃度、及びその 0.3 倍、0.5 倍、2 倍、5 倍と設定して各元素の移行挙動 を検討した。想定組成を Table 3.3.1-4 に示す。各条件での各元素の移行割合について Table 3.3.1-5(a)~(b)に示す。

U, Pu, Am の抽出率はフィード濃度によって変わらず 99.9%超であった。Cm は 5 倍濃度のケー スのみ、37%抽出と低い値であった。MS-2 では、U:有機相、Pu:水相に特定され、Am, Cm は HLW 濃縮度に応じて水相-有機相移行率が変化した。Ln については濃度に関わらず La, Ce, Pr は MS-2 有機相に、Gd は主に MS-2 水相に移行し、Nd, Sm, Eu については濃度の大小によって移行割合 が変化する結果となった。Zr, Pd, Sr については高濃度のケースでは MS-1 で抽出されなくなり、 MS-2 への影響がないという結果となった。

MS-2 水相配位子 (TEDGA) 濃度がプロセスに与える影響

水相 TEDGA 濃度について検討した。先のシミュレーションの結果から処理する金属濃度によって MS-2 での元素の挙動が大きく変化しており、逆抽出剤である TEDGA 濃度がプロセス開発にと

って重要なパラメータとなりうる。濃度基本フローシートに対し、MS-2 の水相 TEDGA 濃度を 5 mM, 10 mM, 15 mM, 20 mM と設定し各元素の移行挙動を検討した。各元素の移行割合について Table 3.3.1-6(a)~(b)に示す。

表より MS-2 に移行した U は TEDGA 濃度に関わらず有機相にとどまり、99.9%超が有機相に残存した。Pu は TEDGA 濃度に関わらず 99.9%超が水相に移行した。Am 及び Cm は TEDGA 濃度に依存して移行割合が変化する結果となった。また、MS-2 の La, Ce, Pr は 5~15 mM のケースでは大部分が有機相にとどまったが、20 mM のケースではわずかに水相へ移行した。Nd, Sm は TEDGA 濃度に依存して移行割合が変化する結果となった。Eu, Gd は 10 mM 以上のケースで全量が水相に移行した。

Table 3.3.1-6(b)より MS-2 に移行した Tc 及び Ba は TEDGA と結合せず 99.9%超が有機相に移 行した。計算モデルでは Sr, Mo, Tc, Pd, Ba, Cs の 6 元素は、TEDGA と結合しないため TEDGA の濃度が変化しても挙動に変化は現れなかった。

④ MS-2 硝酸濃度がプロセスに与える影響

次に水相の硝酸濃度について検討した。用いる抽出剤は酸濃度によって大きく分配比が変動し、 高い酸性度で高い分配比を示すことから、このような条件では MS-2 での逆抽出率が下がる可能 性がある。濃度基本フローシートに対し、MS-2 の水相硝酸濃度を 2 M, 3 M, 4 M, 5 M と設定し 各元素の移行挙動を検討した。各元素の移行割合について Table 3.3.1-7(a)~(b)に示す。

表より MS-2 に移行した U は硝酸濃度に依らず有機相にとどまり、99.9%超が有機相に残存した。Pu は硝酸濃度に関わらず 99.9%超が水相に移行した。Am は大部分(93%以上)が有機相に 留まった。これに対し Cm は硝酸濃度に大きく依存して変化した。また、MS-2 に移行した La, Ce, Pr, Nd は、硝酸濃度に関わらずほぼ全量が有機相に留まった。Sm, Eu の MS-2 での各フラクショ ンへの移行割合は Cm と同様に硝酸濃度に依存して大きく変動した。Gd は硝酸濃度に関わらず全 量が水相に移行した。

Table 3.3.1-7(b)より MS-2 に移行した Tc 及び Ba は硝酸 2 M のケースでは 99.9%超が有機相 に残存した。また Pd は 97%留まった。Tc, Pd は硝酸濃度大のケースでは分配比が低下するた め 4 M のケースでは有機相の残存率が Tc 75%、Pd 7%と低下した。Sr は 3 M 以上のケースで は MS-2 へ移行した Sr のほぼ全量が有機相に残存した。一方 Zr は硝酸濃度に関わらず MS-2 へ移 行した全量が水相に移行した。

5 MS-1 有機相フィード流量がプロセスに与える影響

MS-1 有機相流量を 80, 120, 160, 200, 240 mL/h と設定したときの各元素の移行割合につい て Table 3.3.1-8(a)~(b)に示す。

U 及び Pu は MS-1 の有機相流量に関わらずよく抽出され、MS-2 への移行割合は 99.9%超となった。MS-2 では、有機相流量に関わらず U は有機相に抽出されたままとなる一方、Pu は TEDGA と結合し水相に移行した。有機相への U 残存割合、水相への Pu 移行割合は各々99.9%超であった (Table 3.3.1-8(a))。Am は、U, Pu と同様に 99.9%超が MS-2 有機相に達した。MS-2 に移行した Am は Pu, Cm とは異なり、大部分は有機相にとどまる結果となった。Cm は、MS-1 有機相流

量 80 mL/h のケースでは 99%超が MS-1 水相に移行し、U, Pu, Am とは異なる傾向が見られた。U, Pu, Am に比べ分配比が小さめであり、流量設定の影響を受けやすい結果となった。MS-2 に移行 した Cm は、160 mL/h のケースでは Pu と同様、99.9%超が水相に移行した。

La, Ce, Pr, Nd, Sm は MS-1 有機相流量にかかわらず、MS-1 においてよく抽出され、MS-2 への移行割合は 99.9%超であった。MS-2 に移行した La, Ce, Pr は、ほぼ全量が有機相にとどまり 有機相出口へ達した(Table 3.3.1-8(a))。MS-2 に移行した Nd は有機相流量に依らず大部分が 有機相にとどまる。Sm 移行量は有機相流量に大きく依存した。これは、有機相流量の低い場合 水相流量が相対的に高くなり、見かけ上 TEDGA 濃度が増加、逆抽出効果が強く出たためと考えら れる。Eu, Gd は Cm と同様に有機相流量の影響をうけ、有機相流量 160 mL/h 以上のケースでは MS-1 において 99.9%超が抽出され MS-2 に移行した。Eu と Gd は、MS-2 に移行したほぼ全量が有 機相流量に依らず TEDGA と結合し MS-2 水相出口へ移行した。

Tc については、MS-1 においてよく抽出され、120 mL/h 以上の流量では 99.9%超が抽出された。 MS-2 に移行した Tc は TEDGA と結合せず、全量が有機相に残存した(Table 3.3.1-8(b))。Ba は 有機相流量 120 mL/h 以上のケースで MS-1 でほぼ全量が抽出された。MS-2 に移行した Ba は Tc と同様、TEDGA と結合せず全量が有機相出口に達した。Pd, Sr は流量の影響が大きく、MS-2 で は両相に分配している。Zr は他の元素に比べて抽出されにくい。MS-2 に移行した Zr は TEDGA の 効果により全量が水相に移行した。Y, Mo, Cs は有機相流量に依らず抽出される割合が小さく、 大部分が MS-1 水相出口に移行した。

⑥ MS-2 有機相流量がプロセスに与える影響

基本フローシートに対し、MS-2 の有機相フィード流量を 80, 100, 120, 160, 200, 240 mL/h と設定し各元素の移行挙動を検討した。各元素の移行割合について Table 3.3.1-9(a)~(b)に示 す。

MS-2 に移行した U は有機相流量に関わらず有機相にとどまり、99.9%超が有機相出口に移行 した。Pu は有機相流量に関わらず水相に移行し、99.9%超が水相出口に移行した。MS-2 では Am は大部分が有機相に、また Cm は大部分が水相に移行した。Am, Cm の移行割合は、有機相流量が 大のケースでわずかに有機相への移行が増加した(Table 3.3.1-9(a))。MS-2 に移行した La, Ce, Pr は有機相流量に関わらず 99.9%超が有機相にとどまった。Nd もほぼ同様で、200 mL/h の ケースでは 99.9%超が有機相に移行した。Sm は大部分水相に移行する傾向となった。Eu, Gd は 有機相流量に関わらず全量が水相に移行した(Table 3.3.1-9(a))。MS-2 に移行した Tc は TEDGA と結合せず全量が有機相に残存した。Ba も同様でほぼ全量が有機相に留まった。Pd, Sr は、MS-2 で有機相流量増大とともに有機相残存率は増加した(Table 3.3.1-9(b))。

⑦ MS-2 水相流量がプロセスに与える影響

基本フローシートに対し、MS-2 の水相フィード流量を 80, 100, 120, 160, 200, 240 mL/h と 設定し各元素の移行挙動を検討した。各元素の移行割合について Table 3.3.1-10(a)~(b)に示 す。

MS-2 に移行した U, Pu, Cm は水相流量に依存せず抽出傾向はほぼ変化しなかった。Am は水相

流量の影響を受けやすく、水相フィード流量 80 mL/h のケースでは、水相移行割合は 3 %であり、200mL/h では 90%、240mL/h では 99.9%超が水相に移行した。MS-2 に移行した La, Ce, Pr は大部分が MS-2 有機相出口に移行した。Nd, Sm は Am と同様に水相フィード流量の影響を大きくうけ、240mL/h のケースでは Nd, Sm 共に 99.9%超となった。Eu, Gd は流量に関わらず、安定して 全量が水相に移行した (Table 3.3.1-10(a))。

MS-2 に移行した Tc 及び Ba の水相移行割合は水相流量の影響を受けた。Tc, Ba は 100 mL/h の ケースでは 99.9%超が有機相に残存し、160 mL/h のケースでは水相移行割合は Tc 2%、Ba 14%、240 mL/h のケースでは Tc 25%, Ba 47%となった。Pd, Sr も同様の傾向で、160 mL/h の ケースでは Pd 70%、Sr 47%、240 mL/h のケースでは Pd 97%、Sr 49%(Sr は MS-2 移行分の 全量)が MS-2 水相に移行した。Zr は水相流量に関わらず MS-2 に移行した全量が水相に移行し た (Table 3.3.1-10(b))。

⑧ アメリシウム/キュリウム相互分離挙動

基礎フローシート(Fig. 3.3.1-6)を用いて各ケースで得られた有機相及び水相フラクション 出口の Am, Cm の体積モル濃度の比を用いて Am/Cm(あるいは Cm/Am)分離比を Table 3.3.1-11 に示す。なお、表中の数字はかなり高いものもあるが、計算結果をそのまま記したものである。 今回検討したパラメータでは、Am(あるいは Cm)が両相に分配し、計算上 Am_{org}/(Am+Cm)_{aq} あるい は(Am+Cm)_{org}/Cm_{aq} 比となるケースが多く見られた。それぞれの元素が別々の相に分配する理想的 な条件を明確にしてゆく必要がある。

⑨ MA 分離フローシートの検討

本節では、以上の抽出挙動の把握結果を基に、どのような MA 分離プロセスが構築可能かを検討した。基礎フローシートより MS を 1 段増し、抽出器を 3 台とし、パラメータサーベイを継続して行った結果、次のようなフローシートを得た(Fig. 3.3.1-7)。

各ミキサセトラでの元素以降の特徴を次に示す。

- ・MS-1:HLW をフィードし An, Ln を DOODA により有機相に全量抽出する。An に比べて物質量 が多く後段の分離操作で障害になりそうな FP (Cs, Y, Mo 等)を水相に移行させ除去する。 Mo 等が多量に有機相に抽出されないよう硝酸濃度を低めに設定し、有機相流量を大として 抽出する。
- MS-2: FP のうち物質量が多い Zr の全量を TEDGA により水相に移行させ An, Ln と分離する。
 また An, Ln が TEDGA によって水相に移行しないよう、硝酸濃度を高めに設定する。ここではU は有機相に、Pu は水相に移行する。
- ・MS-3: An のうち Am と Cm を相互に分離する。Am 分配比>Cm 分配比であるため Am を有機相 に、Cm を水相に移行させる。Am/Cm の分離状況は水相・有機相流量、硝酸濃度他の設定によ って変化する。分離度ができるだけ高くなるような条件を探索する。付随して Ln は軽 Ln と 重 Ln に分離する。

計算で得られた移行割合を Table 3.3.1-12(a)~(b)及び Fig. 3.3.1-8, 9 に示す。

MS-1 では、An, Ln ともによく抽出され 99.9%超が MS-2 に移行した。Ln 以外の FP の抽出割合 は、Tc, Ba, Pd が 99.9%であり、さらに Sr 95%, Zr 78%であった。Y, Mo の抽出割合は小さ く抑えられた。Cs は全量が水相に移行した。

MS-2 では、硝酸濃度を高めとした効果により、Am, Cm の 99.9%超が抽出され MS-3 に移行した。U, Pu は各々有機相、水相に 99.9%が移行しこれまでの検討結果と同じであった。Ln については La~Eu のほぼ全量、すなわち Ln の大部分が有機相に移行し、一方、最重 Ln である Gd の全量が、少量の Eu とともに水相に移行した。Ln 以外の FP では、Zr の 78%すなわち MS-2 に移行した分の全量が水相に移行した。Pd, Tc は TEDGA とは結合しないものの、硝酸濃度を高めに設定したことで分配比が低下し水相移行割合は Pd 68%、Tc 10%となった。Ba は有機相に抽出されたまま MS-3 へ移行した。MS-3 へ移行した元素は、U, Am, Cm, Sr, Tc, Pd, Ba, Ln (Gd 除く) となった。

MS-3 では、Am の 92%が有機相へ、Cm の 99.9%超が水相へ移行した。MS-3 有機相フラクショ ンの Am と Cm の濃度比 Am/Cm: 6.6×10^4 、水相フラクションでは Cm/Am: 3.3 となった。すなわち Am と Cm の混合物から Cm がほぼ完全に除去される結果となった。MS-3 での Am/Cm 分離に関して は、今後プロセスパラメータを継続して検討することで向上できる余地があると考えられる。Ln に関しては La~Nd が有機相にほぼ全量が移行し、Sm, Eu の大部分が水相に移行する結果となっ た。また、MS-3 に移行した Sr, Tc, Pd, Ba については TEDGA と反応することなく MS-3 有機相 フラクションに留まった。これらは後続の抽出プロセスでさらに相互分離できる余地がある。

1 基礎フローシートの改良

基礎フローシートを合理化・最適化することを目指して、フィード流量等の運転パラメータに 対する分離性能の感度解析を行った。その結果、MS を 4 段連結したフローシートを作成 (Fig. 3.3.1-10) し、そのフローシートでの各フラクションへの元素移行量及び移行量割合を Table 3.3.1-13(a)~(b), Fig. 3.3.1-11~12 に示す。グラフでは物質量の単位を mol/h で表記してお り、小型ミキサセトラ 1 時間稼働当たりに分離して得られる物質量を表している。これを実規模 分離プロセスの年間処理量に換算するには、約 9,000 を乗じ、年間稼働時間を乗じる。

MS-1 は条件変更を行っていないため、分離状況に変化はない。

MS-2 では La~Eu の全量及び Gd の大部分が有機相にとどまった。Gd のうち水相(Zr フラクション)へ移行したのは 15%となった。

MS-2 では、基本 FS と同様に Am, Cm は TEDGA に捕えられることなく 99.9%超が抽出され有機 相へ移行した。U は有機相へ、Pu は水相へ各々99.9%が移行した。Ln については La~Sm は基本 FS と同様の挙動である。条件見直しの狙い通り Eu の全量が有機相へ移行した。Gd の水相への移 行割合は 15%に低下した。

Ln 以外の FP では、Zr フィード量の 78% すなわち MS-2 に移行した分の全量が水相に移行した。 Pd, Tc は水相流量を下げたことで水相への移行割合が低下し Pd 68 \Rightarrow 56%、Tc 10% \Rightarrow 5% となった。Ba は見直し前と変化はなく有機相にとどまったまま MS-3 へ移行した。MS-3 へ移行し た元素は、U, Am, Cm, Sr, Tc, Pd, Ba, Ln となった。 MS-3 では、Am の有機相への移行割合がわずかに変化し 93%が有機相へ、Cm の 99.9%超が水 相へ移行した(Cm フラクション)。

Ln に関しては Am と挙動が類似する La~Nd が有機相へほぼ全量が移行し、一方 Cm と類似する、 重い Sm, Eu, Gd の大部分が水相に移行する結果となった。Sr, Tc, Pd, Ba については TEDGA と 反応することなく MS-3 有機相フラクションに移行した。

MS-4 では、An, Ln の大部分は有機相にとどまっており、水相への移行は数%程度であった。 Sr は MS-4 へ移行した量のほぼ全量、Ba は 19%が水相へ移行した。Tc, Pd は MS-4 へ移行した 量のほぼ全量が、Ba は 81%が有機相へ移行した。MS-4 有機相出口へは U, Am, 軽 Ln, Tc, Pd, Ba が、MS-4 水相へは Sr, Ba が移行した。

見直し後の FS の計算では、抽出器 4 台を用いる本プロセスによって以下の 5 つのフラクションに分離される結果となった。

Cm フラクション及び Am フラクションはこの後、NTA アミドを用いるプロセスによって An/Ln 分離を検討した。

- ・MS-1 水相 (Cs フラクション):Y, Zr, Mo, Cs
- ・MS-2水相 (Zr フラクション): Pu, Zr, Tc, Pd
- ・MS-3 水相 (Cm フラクション) : Am (一部) , Cm, Sm, Eu, Gd
- ・MS-4 水相 (Sr フラクション) : Sr, Ba (一部), La~Nd (一部)
- ・MS-4 有機相 (Am フラクション):U, Am, Tc, Pd(一部), Ba, La, Ce, Pr, Nd

An/Ln 分離プロセス計算の結果

NTA アミドを用いて Am フラクション、Cm フラクションより各々Ln を分離するプロセス計算を 行った。分離プロセスはミキサセトラ型抽出器(抽出部 10 段、洗浄部 10 段)を用いることとし た。フローシートを Fig. 3.3.1-13~14 に示す。段効率は全段で 1.0 とした。分配比は全段で一 定とし NTA アミド 0.1 M,水相硝酸濃度 0.2 M での Am, Cm, Ln の分配比を用いた。Ln は元素に よって少しずつ分配比が異なるため、保守的に最も Am, Cm に近い値を取り分離しにくいと思わ れる Nd の分配比を設定した。二つの水相フィード流量はある一定値に固定し、有機相(NTA ア ミド-ドデカン)流量を変化させた。先行プロセスで分離された Am フラクション、Cm フラクシ ョンは共にミキサセトラの 10 段目へ供給することとし、フィード濃度は PARC-MA による計算で 得られた Am 及び Cm フラクションに含まれる Am, Cm, Ln 濃度を設定した。

Table 3.3.1-14 に各流量条件を設定した場合の有機相出口(Am 製品)での Am と Ln の物質量 濃度、Ln/Am 元素重量比を整理した。Am フラクションから Am のみを有機相へ抽出するプロセス について、水相フィード 50,洗浄液 180 として検討した。なお、ここでの計算では、濃度及び 流量は全て相対的な比率で扱っており、単位はない。このプロセスでは有機相流量が過大になる と、Ln が Am 製品に混入する傾向がある。有機相流量 290 以下で Ln/Am 重量比が 0.14 wt%を下 回る結果となった。流量 290 の場合、Am の回収割合は 99.9%超である。

Cm フラクションから Cm のみを有機相へ抽出するプロセスについても同様に、水相フィード 50, 洗浄液 140 として検討し、Ln 混入量の結果を Table 3.3.1-15 にまとめた。定性的な挙動傾向は

Am/Ln 分離の場合と同じであり、この場合、有機相流量 230 以下で Ln/Am 重量比が 0.14 wt%を 下回る結果となった。流量 230 の場合、Cm の回収割合は 99.2%である。Cm の分配比は Am より も小さく、Ln の分配比に近いため、Am/Ln 分離に比較すると An 回収割合は低くなる。

以上、Am/Ln 分離, Cm/Ln 分離ともに An 抽出剤として NTA アミドを用いることで高い分離性能 が得られる可能性があることが分かった。NTA アミドによる元素抽出挙動は今後も検討が必要で ある。この後に続く放射能評価では Am フラクションからの Am 回収割合は 99.9%, Cm フラクショ ンからの Cm 回収割合を 99%と想定した。以降、Am/Ln 分離後の抽残液を"Nd フラクション"、 Cm/Ln 分離後の抽残液を"Sm フラクション"とする。

① 各フラクションの分離時点の放射能及びその経時変化の検討

DOODA-TEDGA プロセスからの 5 つのフラクションの放射能組成について Fig. 3.3.1-15~16 に 整理した。ORIGEN コードを用いて各フラクションの放射能及びその経時変化を算出した。本検 討では Np, Ru を含めていない。Np のプロセス内挙動は複雑であると予想され、Np-237 は長い半 減期を持つ。また Ru は分離時点での放射能が高い。将来的にはこれらの元素を考慮が必要であ る。

Cs フラクションは、分離した時点で 5 つのフラクションのうち最も放射能が高い。放射能の 内訳をみると Cs-134, Cs-137/Ba-137(放射平衡)の放射能が他の核種に比べて圧倒的に高い。 1,000 年経過しこれらが減衰した後は Cs-135 が主要な線源となる。Cs 照射線源あるいは放射性 廃棄物とするのが適当と考えられる。 α 線源は含まれない。50 年冷却により約 3 分の 1 に減衰 する。

Zr フラクションは分離した時点では 5 つのフラクションのうち最も放射能が小さい。フローシートの見直し前では Eu 同位体が含まれており主要な線源であったが、見直しにより Eu が含まれなくなったため、Sr-90/Y-90 が主要となった。放射性廃棄物とするのが適当と考えられる。 100 年経過しこれら核種が減衰した後は Pu が主要な線源(α)となる。Pu 減衰後は Zr-93 が主要核種となる。Pu 含有量は前段の再処理プロセスの分離性能に依存するため、本プロセスのフィードに含まれる Pu がわずかである場合は、Zr フラクションは放射能が小さいことから、地層処分よりも簡易な処分方法を検討できると考えられる。

Cm フラクションは DOODA-TEDGA による分離時点では Am, Cm の放射能(α)が高く、次いで Eu-154, Eu-155 が高い。Cm, Eu が減衰した後は Am, Sm が主な線源となる。適当な保管期間の後、 燃料としてリサイクルするか、あるいは処分することが考えられる。NTA アミドを用いて Cm か ら Eu を分離できれば、Cm のみリサイクルすることが可能になる。

Sr フラクションは、分離時点で Sr-90/Y-90 の放射能が圧倒的に高い。Sr 以外の強い線源がないためy線放射は小さいと考えられる。500 年経過し Sr が減衰した後は Am が主要な線源となる。

Am フラクションは分離の時点では Am が放射能の大部分を占め、次いで Ce-144/Pr-144 が存在 する。また分離後に Am 同位体 (Am-242) の β 壊変から生ずる Cm が含まれる。Ce, Cm は Am に比 べて減衰は早いため十分冷却すれば殆ど Am のみが線源となる。あるいは An/Ln 分離によって Am から Ce-Pr を除去することによっても、Am 含有燃料の発熱量を低下させることができる。

(4) まとめ

高速増殖炉燃料の再処理で発生する高レベル廃液からAm,Cm等のMAを分離回収し、再度燃料 に含有させてリサイクル使用することを想定し、疎水性DOODA及び親水性TEDGAの併用、並びに NTAアミドによる溶媒抽出法での元素分離方法を検討した。分離プロセスはいずれもミキサセト ラ型抽出器を想定し、DOODA-TEDGA系では4基連結、MA/Ln分離については1基とした。

目標とする元素回収量(除染量)を設定するため、まずシミュレーションコード PARC-MA によるプロセス計算解析を行い、各元素の抽出挙動の傾向を把握した。その結果、0.2M DOODA(C8)/ドデカンを抽出溶媒とした場合、2M HNO₃ により Cs, Zr, Mo (Cs フラクション)、10mM TEDGA/ 3.5M HNO₃ で Zr, Pd (Zr フラクション), 10mM TEDGA/ 2M HNO₃ で Cm, Sm (Cm フラクション), 1M HNO₃ で Sr フラクション (主に Sr、軽 Ln) と Am フラクション (主に Am, 中 Ln) に分離でき ることが分かった。

次に分離された各フラクション(製品)の放射能量、発熱量さらに燃料リサイクル可能性の観 点から分離方針を検討した。HLW からの MA 回収割合を 99.9%とし、また Am/Ln 及び Cm/Ln 分離 目標については Am, Cm 重量に対し Ln 重量で 0.14%以下と設定した。Cm フラクションへの Am 共 存量は、Cm を将来的に燃料としてリサイクルすることを想定すると、多少の混入は可能と判断 できるが、Am フラクションへの Cm 混入は発熱量低減の観点から出来るだけ分離が望ましい。そ こで、NTA アミドを用いる Am フラクションの精製について検討した。フィード液に上の Am フラ クションを用いて、有機相に 0.1M NTA アミド/ドデカンを用いた。その結果、Am 回収量を 99.9%、 Nd を代表とする FP 元素共存量を 0.14%以下にできることを確認した。

各フラクションの処分方法を放射能の観点から検討した。その結果、Csフラクションは5つの フラクションの中で最も放射能が高く、その内訳はCs由来の放射能となる。中間貯蔵後に放射性 廃棄体かCs線源として利用するのが望ましい。Zrフラクションは5つのフラクションのうち放射 能が最も低い。含まれるPu放射能の分析が必要になるが、浅地層や余裕深度処分が期待される。 CmフラクションはCm(Am)量が多く、中間貯蔵後MA燃料が望ましいが、α廃棄体としての処分も考 慮する必要がある。SrフラクションはSr放射能減衰後に廃棄体(Amが含まれるので、余裕深度処 分の可能性が高い)、AmフラクションはFBR燃料として利用可能であることが分かった。さらに NTAアミドプロセスによるAn/Ln分離で発生するNdフラクションには軽いランタノイドが含まれる。 主要放射能としてCe-144, Pr-144が含まれる。またα核種のNd-144も含まれるが超長半減期であ りCe-Prに比べると放射能は極めて小さい。 Smフラクションは重いランタノイドから成り、主要 放射性核種はSm-151, Eu-154, Eu-155である。α核種であるSm-146, 147, 148も含まれるが超長 半減期であり放射能は極めて小さい。 また、廃液からMAを分離回収することで廃棄物の発熱量 は、60%の減少が期待できること、分離後1000年経過すると放射壊変により1/1000程度に減少す ること等を確認した。

参考文献

[1] 津幡 他,「再処理抽出分離工程シミュレーションコード PARC の開発」, JAEA-Data/Code 2008-010 (2008).

- [2] Y. Morita et al., "Development of a Separation Process for Trivalent Actinides and Rare Earths by Extraction with N, N, N', N'-Tetradodecyldiglycolamide with the Aid of a Process Simulation Code, PARC-MA", Proc. of GLOBAL 2011, Chiba (2011).
- [3] Y. Sasaki et al., "Extraction Behavior of Actinides and Metal Ions by the Promising Extractant, N, N, N', N'-Tetraoctyl-3, 6-dioxaoctanediamide (DOODA)", Solv. Ext. Ion Exch., 28, pp. 335-349 (2010).
- [4] 湿式分離プロセス化学研究グループ,「再処理プロセス・化学ハンドブック 第 2 版」, JAEA-Review 2008-037 (2008).
- [5] Japanese Nuclear Data Committee, "Chart of the Nuclides 2010" (2010).
- [6] 駒 他, "高速炉燃料サイクルにおける PUREX 法再処理の目標分離条件に関する検討", PNC TN8410 97-068 (1997).
- [7] 河田, "軽水炉から高速炉への移行期にそなえて", 日本原子力学会誌, 49, pp.410-415 (2007).
- [8] 次世代原子カシステム研究開発部門, "高速増殖炉サイクルの実用化戦略調査研究 フェーズ II 技術検討書 (2)燃料サイクルシステム", JAEA-Research 2006-043 (2006).

二主	MS-1への	HLWフィード組成
儿糸	濃度 [mM]	放射能濃度 [Bq/L]
硝酸	2.0 M	—
U	0.620	1.12 E+05
Pu	0.120	4.40 E+09
Am	2.276	6.29 E+10
Cm	0.598	3.50E+11
Sr	1 / 7/	3 68E+11
V	0.870	3.68F+11
ı 7r	9,970	1 525+07
Mo	7 859	1.522+07
Tc	0.242	0 1 52E±07
Pd	5 579	1.79E+06
Cs ^(*)	9.346 ^(*)	1.23E+12 ^(*)
Ва	3.930	9.99E+11
La	2.612	1.64E-02
Ce	4.743	4.29E+10
Pr	2.354	4.35E+10
Nd	7.701	1.10E-02
Sm	2.256	3.51E+10
Eu	0.228	1.50E+11
Gd	0.301	4.97E+06

Table 3.3.1-1 シミュレーション計算において想定した HLW フィード組成(元素組成)

表中の E±xx の表記は指数を示したもので、1.12E+05 は 1.12×10⁵を表す。以降の図表についても同様。 (*) Cs と Rb の物質量及び放射能を合計したものを Cs と置いた。

	物質量 mol	放射能 Bq	半減期
U-232	2.11E-08	3.88E+06	68.9 年
U-233	1.59E-08	1.33E+03	1.592E+05 年
U-234	2.52E-04	1.36E+07	2.455E+05 年
U-235	1.19E-03	2.24E+04	7.038E+08 年
U-236	6.00E-04	3.39E+05	2.342E+07 年
U-237	2.22E-10	1.59E+08	6.75日
U-238	0.998	2.96E+06	4.468E+09 年
total	1.00	1.80E+08	
Np-236	2.08E-05	2.39E+06	1.54E+05 年
Np-237	1.00	6.18E+09	2.144E+06 年
Np-238	5.66E-08	1.29E+11	2.117日
Np-239	2.15E-06	4.41E+12	2.356日
total	1.00	4.54E+12	
Pu-236	1.86E-08	8.65E+07	2.858 年
Pu-238	0.0142	2.14E+12	87.7 年
Pu-239	0.585	3.22E+11	2.4110E+04 年
Pu-240	0.326	6.61E+11	6561 年
Pu-241	0.0363	3.34E+13	14.290 年
Pu-242	0.0380	1.30E+09	3.735E+05 年
total	1.00	3.65E+13	
Am-241	0.709	2.17E+13	432.6 年
Am-242m	0.0313	2.73E+12	141 年
Am-242	3.75E-07	2.71E+12	16.02 時間
Am-243	0.259	4.65E+11	7370 年
total	1.00	2.76E+13	
Cm-242	3.28E-04	9.71E+12	162.94 日
Cm-243	8.79E-03	4.08E+12	29.1 年
Cm-244	0.782	5.71E+14	18.11 年
Cm-245	0.177	2.76E+11	8500 年
Cm-246	0.0293	8.19E+10	4760 年
Cm-247	2.27E-03	1.93E+06	1.56E+07 年
Cm-248	2.09E-04	8.17E+06	3.48E+05 年
total	1.00E+00	5.85E+14	

Table 3.3.1-2(a)想定した HLW の核種組成(アクチノイド;各元素 1 mol 当たりの同位体物質量 [mol]、放射能 [Bq]及び半減期⁵⁾)

	物質量 mol	放射能 Bq	半減期
RB 85	3.76E-01	0.00E+00	安定
RB 87	6.24E-01	1.74E+05	4.81E+10 年
total	1.00E+00	1.74E+05	
Sr-86	0.0136	0.00	安定
Sr-88	0.444	0.00	安定
Sr-90	0.542	2.50E+14	28.79 年
total	1.00	2.50E+14	
Y-89	1.00	0.00	安定
Y-90	2.34E-04	4.23E+14	2.67 日
total	1.00	4.23E+14	
Zr-90	0.0237	0.00	安定
Zr-91	0.134	0.00	安定
Zr-92	0.165	0.00	安定
Zr-93	0.197	1.71E+09	1.53E+06 年
Zr-94	0.226	0.00	安定
Zr-95	1.74E-11	1.31E+06	64.032 日
Zr-96	0.254	0.00	安定
total	1.00	1.72E+09	
Mo-95	0.200	0.00	安定
Mo-96	0.0172	0.00	安定
Mo-97	0.222	0.00	安定
Mo-98	0.268	0.00	安定
Mo-100	0.293	0.00	安定
total	1.00	0.00	
Tc-99	1.00	6.27E+10	2.11E+05 年
total	1.00	6.27E+10	
Pd-104	0.0624	0.00	安定
Pd-105	0.274	0.00	安定
Pd-106	0.317	0.00	安定
Pd-107	0.157	3.21E+08	6.5E+06 年
Pd-108	0.152	0.00	安定
Pd-110	0.0374	0.00	安定
total	1.00	3.21E+08	

 Table 3.3.1-2(b)
 想定した HLW の核種組成(Rb ~ Pd;各元素1 mol 当たりの

 同位体物質量[mol]、放射能 [Bq]及び半減期⁵⁾)

	物質量 mol	放射能 Bq	半減期
Cs-133	0.335	0.00	安定
Cs-134	3.18E-03	2.04E+13	2.0652 年
Cs-135	0.382	2.19E+09	2.3E+06 年
Cs-137	0.280	1.23E+14	30.08 年
total	1.00	1.44E+14	
Ba-133	3.57E-07	4.49E+08	10.52 年
Ba-134	0.0755	0.00	安定
Ba-135	1.34E-03	0.00	安定
Ba-136	0.0605	0.00	安定
Ba-137	0.149	0.00	安定
Ba-137m	9.32E-08	2.54E+14	2.552 分
Ba-138	0.713	0.00	安定
total	1.00	2.54E+14	
La-138	4.99E-05	6.30E+00	1.02E+11 年
La-139	1.00	0.00	安定
total	1.00	6.30E+00	
Ce-139	1.84E-10	6.47E+06	137.641 日
Ce-140	0.535	0.00	安定
Ce-142	0.464	0.00	安定
Ce-144	5.33E-04	9.04E+12	284.91日
total	1.00	9.04E+12	
Pr-141	1.00	0.00	安定
Pr-144	4.52E-08	1.82E+13	17.28 分
Pr-144m	2.85E-10	2.75E+11	7.2 分
total	1.00	1.85E+13	
Nd-142	0.0118	0.00	安定
Nd-143	0.243	0.00	安定
Nd-144	0.246	1.43E+00	2.29E+15 年
Nd-145	0.165	0.00	安定
Nd-146	0.175	0.00	安定
Nd-148	0.0996	0.00	安定
Nd-150	0.0593	0.00	安定
total	1.00	1.43E+00	

 Table 3.3.1-2(c)
 想定した HLW の核種組成 (Cs ~ Nd; 各元素 1 mol 当たりの

 同位体物質量 [mol]、放射能 [Bq]及び半減期⁵⁾)

	物質量 mol	放射能 Bq	半減期
Pm-146	2.32E-04	5.55E+11	5.53 年
Pm-147	1.00	5.04E+15	2.6234 年
total	1.00	5.04E+15	
Sm-147	0.288	3.59E+04	1.06E+11 年
Sm-148	0.108	2.05E-01	7 E+15 年
Sm-149	0.170	0.00	安定
Sm-150	0.107	0.00	安定
Sm-151	0.104	1.56E+13	90年
Sm-152	0.170	0.00	安定
Sm-154	0.0527	0.00	安定
total	1.00	1.56E+13	
Eu-151	0.0653	0.00	安定
Eu-152	5.26E-03	5.14E+12	13.537 年
Eu-153	0.628	0.00	安定
Eu-154	0.149	2.30E+14	8.593 年
Eu-155	0.152	4.23E+14	4.753 年
total	1.00	6.58E+14	
Gd-153	8.25E-07	1.65E+10	240.4 日
Gd-154	0.101	0.00	安定
Gd-155	0.237	0.00	安定
Gd-156	0.316	0.00	安定
Gd-157	0.159	0.00	安定
Gd-158	0.148	0.00	安定
Gd-160	0.0348	0.00	安定
total	1.00	1.65F+10	

 Table 3.3.1-2(d)
 想定した HLW の核種組成 (Pm ~ Gd; 各元素 1 mol 当たりの

 同位体物質量 [mol]、放射能 [Bq]及び半減期⁵⁾)

		U	Pu	Am	Cm	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
基本 フローシート	MS1有機相	Ô	Ø	Ø	Ô	Ô	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø
	MS1水相	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	MS2有機相	Ø	-	93	-	Ø	Ø	Ø	96	8	-	-
	MS2水相	-	Ø	7	Ø	-	-	-	4	92	Ø	Ø

Table 3.3.1-3(a) 基本フローシートでの各フラクションへの移行割合 (An, Ln)

単位:%(小数点以下四捨五入)

但し'◎'は99.9%超、'○'は99%超、'-' は0.5%未満を表す(以降の表でも同様)

Table 3.3.1-3(b) 基本フローシートでの各フラクションへの移行割合 (FP)

		Sr	Y	Zr	Мо	Тс	Pd	Cs	Ва
基本	MS1有機相	49	-	19	-	Ô	97	-	Ø
	MS1水相	51	Ø	81	0	-	3	Ø	-
フローシート	MS2有機相	26	-	-	-	0	73	-	Ô
	MS2水相	23	-	19	-	-	24	-	-

		MS-1 ^	のHLWフィー	-ド組成	
元素	標準濃度	0.3倍濃度	0.5倍濃度	2倍濃度	5倍濃度
	[mM]	[mM]	[mM]	[mM]	[mM]
硝酸	2.0 M	2.0 M	2.0 M	2.0 M	2.0 M
U	0.620	0.186	0.310	1.240	3.101
Pu	0.120	0.036	0.060	0.241	0.602
Am	2.276	0.683	1.138	4.553	11.38
Cm	0.598	0.179	0.299	1.196	2.989
Sr	1.474	0.442	0.737	2.947	7.368
Y	0.870	0.261	0.435	1.740	4.350
Zr	8.879	2.664	4.440	17.76	44.40
Мо	7.859	2.358	3.930	15.72	39.30
Тс	0.242	0.073	0.121	0.484	1.211
Pd	5.579	1.674	2.790	11.16	27.90
Cs	9.346	2.804	4.673	18.69	46.73
Ва	3.930	1.179	1.965	7.860	19.65
La	2.612	0.784	1.306	5.224	13.06
Ce	4.743	1.423	2.371	9.486	23.71
Pr	2.354	0.706	1.177	4.709	11.77
Nd	7.701	2.310	3.851	15.40	38.51
Sm	2.256	0.677	1.128	4.513	11.28
Eu	0.228	0.068	0.114	0.456	1.139
Gd	0.301	0.090	0.151	0.603	1.507
合計	61.99	18.60	30.99	116.7	309.9
An合計	3.615	1.084	1.807	7.230	18.07
Ln合計	20.20	6.06	10.10	40.39	101.0

Table 3.3.1-4 MS-1 への HLW フィード濃度を変化させた想定組成

		U	Pu	Am	Cm	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
	MS1有機相	Ô	Ô	Ô	Ô	Ô	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ô
○○位連由	MS1水相	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.3 口	MS2有機相	Ø	-	-	-	Ø	0	96	48	-	-	-
	MS2水相	-	Ø	Ø	Ø	-	-	4	52	Ø	Ø	Ø
	MS1有機相	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	0	Ø	Ø	Ø	Ø	0
○□位迪庄	MS1水相	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.5	MS2有機相	Ø	-	51	-	Ô	Ø	0	81	-	-	-
	MS2水相	-	Ø	49	Ø	-	-	-	19	Ø	Ø	Ø
	MS1有機相	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø
拪 淮迪 귬	MS1水相	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
际午辰皮	MS2有機相	Ø	-	93	-	Ø	Ø	Ø	96	8	-	-
	MS2水相	-	Ø	7	Ø	-	-	-	4	92	Ø	Ø
	MS1有機相	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø
○位迪由	MS1水相	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	MS2有機相	Ø	-	97	22	Ø	0	Ø	97	56	1	-
	MS2水相	-	Ø	3	78	-	-	-	3	44	0	Ø
	MS1有機相	Ø	Ø	Ø	37	Ô	Ø	0	0	Ø	Ø	89
「位迪中	MS1水相	-	-	-	63	-	-	-	-	-	-	11
5	MS2有機相	Ø	-	0	20	Ø	Ø	Ø	99	80	48	10
	MS2水相	-	Ø	1	17	-	-	-	1	20	52	80

Table 3.3.1-5(a) MS-1 HLW フィード濃度を変化させたケース (An,Ln)

		Sr	Y	Zr	Мо	Тс	Pd	Cs	Ва
	MS1有機相	78	1	49	-	Ô	0	-	Ø
○○位連由	MS1水相	22	0	51	0	-	-	Ø	-
0.3 佰 底 皮	MS2有機相	45	-	-	-	Ø	79	-	Ø
	MS2水相	34	1	49	-	-	21	-	-
	MS1有機相	72	-	40	-	Ø	0	-	Ô
₀┎位淟庰	MS1水相	28	0	60	0	-	1	Ø	-
0.5 佰 辰 皮	MS2有機相	40	-	-	-	Ô	77	-	Ø
	MS2水相	32	-	40	-	-	22	-	-
	MS1有機相	49	-	19	-	Ø	97	-	Ø
拪 淮迪 庄	MS1水相	51	Ø	81	0	-	3	Ø	-
际午辰皮	MS2有機相	26	-	-	-	Ø	73	-	Ø
	MS2水相	23	-	19	-	-	24	-	-
	MS1有機相	12	-	3	-	Ø	65	-	Ø
□位迪由	MS1水相	88	Ø	97	Ø	-	35	Ø	-
2	MS2有機相	6	-	-	-	Ø	46	-	Ø
	MS2水相	6	-	3	-	-	19	-	-
	MS1有機相	-	-	-	-	Ø	1	-	0
「広連中	MS1水相	Ø	Ø	Ø	Ø	-	0	Ø	-
5	MS2有機相	-	-	-	-	Ø	-	-	0
	MS2水相	-	-	-	-	-	-	-	-

Table 3.3.1-5(b) MS-1 HLW フィード濃度を変化させたケース (FP)

		U	Pu	Am	Cm	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
各ケース	MS1有機相	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	0	0	Ø	Ø	Ø
共通	MS1水相	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TEDGA	MS2有機相	Ø	-	Ø	70	Ø	Ø	Ø	Ø	91	51	3
5mM	MS2水相	-	Ø	-	30	-	-	-	-	9	49	97
TEDGA	MS2有機相	Ø	-	93	-	Ø	Ø	Ø	96	8	-	-
10mM	MS2水相	-	Ø	7	Ø	-	-	-	4	92	Ø	Ø
TEDGA	MS2有機相	Ø	-	30	-	0	0	96	69	-	-	-
15 mM	MS2水相	-	Ø	70	Ø	-	-	4	31	Ø	Ø	Ø
TEDGA	MS2有機相	Ø	-	-	-	98	97	85	20	-	-	-
20mM	MS2水相	-	Ø	Ø	Ø	2	3	15	80	Ø	Ø	Ø

Table 3.3.1-6(a) MS-2 水相 TEDGA 濃度を変化させたケース (An, Ln)

Table 3.3.1-6(b) MS-2 水相 TEDGA 濃度を変化させたケース (FP)

		Sr	Y	Zr	Мо	Тс	Pd	Cs	Ва
各ケース	MS1有機相	49	-	19	-	Ø	97	-	Ø
共通	MS1水相	51	Ø	81	0	-	3	Ø	-
TEDGA	MS2有機相	26	-	-	-	Ø	74	-	Ø
5mM	^{5mM} MS2水相	23	-	19	-	-	23	-	-
TEDGA M	MS2有機相	26	-	-	-	Ø	73	-	Ø
10mM	MS2水相	23	-	19	-	-	24	-	-
TEDGA	MS2有機相	26	-	-	-	Ø	73	-	Ø
15 mM	MS2水相	24	-	19	-	-	24	-	-
TEDGA	MS2有機相	25	-	-	-	Ø	72	-	Ø
20mM	MS2水相	24	-	19	-	-	25	-	-

		U	Pu	Am	Cm	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
各ケース	MS1有機相	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø
共通	MS1水相	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
硝酸	MS2有機相	Ø	-	93	-	Ô	Ø	Ø	96	8	-	-
2 M	MS2水相	-	Ø	7	Ø	-	-	-	4	92	Ø	Ø
硝酸	MS2有機相	Ø	-	98	44	Ø	Ø	Ø	Ø	35	-	-
3 M	MS2水相	-	Ø	2	56	-	-	-	-	65	Ø	Ø
硝酸	MS2有機相	Ø	-	Ø	84	Ø	Ø	Ø	Ø	64	2	-
4 M	MS2水相	-	Ø	-	16	-	-	-	-	36	98	Ø
硝酸	MS2有機相	Ø	-	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	92	54	-
5 M	MS2水相	-	Ø	-		-	-	-	-	8	46	Ø

Table 3.3.1-7(a) MS-2 水相硝酸濃度を変化させたケース (An, Ln)

Table 3.3.1-7(b) MS-2 水相硝酸濃度を変化させたケース (FP)

		Sr	Y	Zr	Мо	Тс	Pd	Cs	Ва
各ケース	MS1有機相	49	-	19	-	Ø	97	-	Ø
共通	MS1水相	51	Ø	81	0	-	3	Ø	-
硝酸	MS2有機相	26	-	-	-	Ø	73	-	Ø
2 M	MS2水相	23	-	19	-	-	24	-	-
硝酸	MS2有機相	46	-	-	-	97	36	-	Ø
3 M	MS2水相	3	-	19	-	3	61	-	-
硝酸	MS2有機相	49	-	-	-	75	7	-	Ø
4 M	MS2水相	-	-	19	-	25	90	-	-
硝酸	MS2有機相	49	-	-	-	49	1	-	0
5 M	MS2水相	-	-	19	-	51	96	-	-

		U	Pu	Am	Cm	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
	MS1有機相	Ø	Ø	Ø	-	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	62	1
MS-1 有機相	MS1水相	-	-	-	0	-	-	-	-	-	38	0
80 mL/h	MS2有機相	Ø	-	77	-	0	0	0	83	-	-	-
	MS2水相	-	Ø	23	-	-	-	1	17	Ø	62	1
	MS1有機相	Ø	Ø	Ø	94	0	0	0	Ø	0	Ø	95
MS-1 有機相	MS1水相	-	-	-	6	-	-	-	-	-	-	5
120 mL/h	MS2有機相	Ø	-	84	-	0	0	0	89	-	-	-
	MS2水相	-	Ø	16	94	-	-	-	11	Ø	Ø	95
	MS1有機相	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ô	Ø	Ô	Ø	Ø
MS-1 有機相	MS1水相	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
160 mL/h	MS2有機相	Ø	-	84	-	Ø	Ø	0	90	-	-	-
	MS2水相	-	Ø	16	Ø	-	-	-	10	Ø	Ø	Ø
	MS1有機相	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ô	Ø	Ô	Ô	0
MS-1 有機相	MS1水相	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
200 mL/h	MS2有機相	Ø	-	93	-	Ø	Ø	Ô	96	8	-	-
	MS2水相	-	Ø	7	Ø	-	-	-	4	92	Ø	Ø
	MS1有機相	Ø	Ø	Ø	Ô	Ô	Ô	Ø	Ø	Ø	Ø	Ô
MS-1 有機相	MS1水相	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
₩IS-1 有	MS2有機相	Ø	-	Ø	26	Ô	Ô	Ø	Ø	79	-	-
	MS2水相	-	Ø	-	74	-	-	-	-	2	0	Ø

Table 3.3.1-8(a) MS-1 有機相フィード流量を変化させたケース (An, Ln)

		Sr	Y	Zr	Мо	Тс	Pd	Cs	Ва
	MS1有機相	-	-	-	-	89	-	-	10
MS-1 有機相	MS1水相	Ø	Ø	Ø	Ø	11	Ø	Ø	90
80 mL/h	MS2有機相	-	-	-	-	89	-	-	10
	MS2水相	-	-	-	-	-	-	-	-
	MS1有機相	-	-	-	-	Ø	1	-	0
MS-1 有機相	MS1水相	Ø	Ø	Ø	Ø	-	99	Ø	-
120 mL/h	MS2有機相	-	-	-	-	Ø	1	-	0
	MS2水相	-	-	-	-	-	-	-	-
	MS1有機相	4	-	1	-	Ø	47	-	Ø
MS-1 有機相	MS1水相	96	Ø	0	Ø	-	53	Ø	-
160 mL/h	MS2有機相	2	-	-	-	Ø	33	-	Ø
	MS2水相	2	-	1	-	-	14	-	-
	MS1有機相	49	-	19	-	Ø	97	-	Ø
MS-1 有機相	MS1水相	51	Ø	81	0	-	3	Ø	-
200 mL/h	MS2有機相	26	-	-	-	Ø	73	-	Ø
	MS2水相	23	-	19	-	-	24	-	-
	MS1有機相	95	2	78	3	Ø	Ø	-	Ø
MS-1 有機相	MS1水相	5	98	22	97	-	-	Ø	-
₩IS-1 有	MS2有機相	58	-	-	-	0	80	-	0
	MS2水相	37	2	78	3	-	20	-	-

Table 3.3.1-8(b) MS-1 有機相フィード流量を変化させたケース (FP)

		U	Pu	Am	Cm	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
各ケース	MS1有機相	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø
共通	MS1水相	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MS-2 有機相	MS2有機相	Ø	-	91	-	Ô	Ô	0	92	2	-	-
80 mL/h	MS2水相	-	Ø	9	Ø	-	-	-	8	98	Ø	Ø
MS-2 有機相	MS2有機相	Ô	-	93	-	Ô	Ô	Ø	96	8	-	-
100 mL/h	MS2水相	-	Ø	7	Ø	-	-	-	4	92	Ø	Ø
MS-2 有機相	MS2有機相	Ô	-	95	-	Ô	Ô	Ø	98	13	-	-
120 mL/h	MS2水相	-	Ø	5	0	-	-	-	2	87	Ø	Ø
MS-2 有機相	MS2有機相	Ø	-	97	-	0	0	Ø	0	21	-	-
160mL/h	MS2水相	-	Ø	3	0	-	-	-	1	79	Ø	Ø
MS-2 有機相	MS2有機相	Ø	-	98	-	0	0	Ø	Ø	28	-	-
200 mL/h	MS2水相	-	Ø	2	0	-	-	-	-	72	Ø	Ø
MS-2 有機相	MS2有機相	Ø	-	0	-	0	0	Ø	Ø	33	-	-
240 mL/h	MS2水相	-	Ø	1	0	-	-	-	-	67	Ø	Ø

Table 3.3.1-9(a) MS-2 有機相フィード流量を変化させたケース (An,Ln)

		Sr	Y	Zr	Мо	Тс	Pd	Cs	Ва
各ケース	MS1有機相	49	-	19	-	Ø	97	-	0
共通	MS1水相	51	Ø	81	0	-	3	Ø	-
MS-2 有機相	MS2有機相	21	-	-	-	0	62	-	98
80 mL/h	MS2水相	29	-	19	-	-	35	-	2
MS-2 有機相	MS2有機相	26	-	-	-	Ø	73	-	Ø
100 mL/h	MS2水相	23	-	19	-	-	24	-	-
MS-2 有機相	MS2有機相	32	-	-	-	0	84	-	Ø
120 mL/h	MS2水相	18	-	19	-	-	13	-	-
MS-2 有機相	MS2有機相	42	-	-	-	0	96	-	Ø
160mL/h	MS2水相	7	-	19	-	-	1	-	-
MS-2 有機相	MS2有機相	48	-	-	-	0	97	-	Ø
200 mL/h	MS2水相	1	-	19	-	-	-	-	-
MS-2 有機相	MS2有機相	49	-	-	-	Ø	97	-	Ø
240 mL/h	MS2水相	-	-	19	-	-	-	-	-

Table 3.3.1-9(b) MS-2 有機相フィード流量を変化させたケース (FP)

		U	Pu	Am	Cm	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
各ケース	MS1有機相	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	0
共通	MS1水相	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MS-2 水相	MS2有機相	Ø	-	97	3	Ô	Ø	Ø	99	43	-	-
80 mL/h	MS2水相	-	Ø	3	97	-	-	-	1	57	Ø	Ø
MS-2 水相	MS2有機相	Ø	-	93	-	Ô	Ø	Ø	96	8	-	-
100 mL/h	MS2水相	-	Ø	7	Ø	-	-	-	4	92	Ø	Ø
MS-2水相	MS2有機相	Ø	-	82	-	Ø	Ø	0	87	-	-	-
120 mL/h	MS2水相	-	Ø	18	Ø	-	-	-	13	Ø	Ø	Ø
MS-2水相	MS2有機相	Ø	-	48	-	98	0	94	64	-	-	-
160mL/h	MS2水相	-	Ø	52	Ø	2	1	6	36	Ø	Ø	Ø
MS-2水相	MS2有機相	98	-	10	-	91	94	84	37	-	-	-
200 mL/h	MS2水相	2	Ø	90	Ø	9	6	16	63	Ø	Ø	Ø
MS-2水相	MS2有機相	92	-	-	-	77	82	61	-	-	-	-
240 mL/h	MS2水相	8	Ø	Ø	Ø	23	18	39	Ø	Ø	Ø	Ø

Table 3.3.1-10(a) MS-2 水相フィード流量を変化させたケース (An, Ln)

Table 3.3.1-10(b) MS-2 水相フィード流量を変化させたケース (FP)

SrYZrMoTcPdCsBaAgfad 共通MS1有機相49										
各介子子子 供通MS1有機相4919			Sr	Y	Zr	Мо	Тс	Pd	Cs	Ва
共通 MS1水相51 \odot 81 \bigcirc 53 \odot 5MS2有機相 80 mL/hMS2木相36 \odot \odot 89- \odot MS2有機相 100 mL/hMS2木相13-198- \odot MS-2 有機相 100 mL/hMS2木相26 \odot 73- \odot MS-2 有機相 120 mL/hMS2 有機相16-1924- \odot MS-2 有機相 120 mL/hMS2 有機相16 \odot 39-97MS-2 有機相 160 mL/hMS2 有機相1639-97MS-2 有機相 160 mL/hMS2 有機相29827-86MS-2 有機相 160 mL/hA876MS-2 有機相 200 mL/hMS2 有機相87669MS-2 有機相 200 mL/h876-6969-69-69-61 <td< td=""><td>各ケース</td><td>MS1有機相</td><td>49</td><td>-</td><td>19</td><td>-</td><td>0</td><td>97</td><td>-</td><td>Ø</td></td<>	各ケース	MS1有機相	49	-	19	-	0	97	-	Ø
MS-2 有機相 80 mL/hMS2有機相 MS2水相36-©89-©MS2水相13-19-58MS-2 有機相 100 mL/hMS2 木相23-19-073-0MS-2 有機相 120 mL/hMS2 木相16058-99MS-2 有機相 120 mL/hMS2 木相16058-99MS-2 有機相 160 mL/h1639-10MS-2 有機相 160 mL/h169827-86MS-2 有機相 160 mL/h249827-10MS-2 有機相 160 mL/h27MS-2 有機相 200 mL/h	共通	MS1水相	51	Ø	81	0	-	3	Ø	-
80 mL/h MS2水相 13 - 19 - - 8 - - MS-2 有機相 100 mL/h MS2有機相 26 - - © 73 - © MS2 介機相 100 mL/h MS2 木相 23 - 19 - - 24 - - MS-2 有機相 120 mL/h MS2 有機相 16 - - - © 58 - 99 MS-2 有機相 160 mL/h MS2 有機相 16 - - - 0 58 - 99 MS-2 有機相 160 mL/h MS2 有機相 16 - - - 98 27 - 86 MS-2 有機相 160 mL/h MS2 有機相 2 - - 19 - 28 70 - 86 MS-2 有機相 200 mL/h MS2 有機相 - - - 87 66 - 69 - - 61 - 31 32 - 31 MS-2 有機相 -<	MS-2 有機相	MS2有機相	36	-	-	-	Ô	89	-	Ø
MS-2 有機相 100 mL/hMS2有機相 MS2水相26©73-©MS2水相23-1924MS-2 有機相 120 mL/hMS2 木相16©58-99MS2 九33-1939-1MS-2 有機相 160 mL/hMS2 木相27-86-9827-86MS-2 有機相 200 mL/h47-19-270-14MS-2 有機相 200 mL/h876-69MS-2 有機相 240 mL/h19-1392-31MS-2 有機相 240 mL/hMS2 有機相751-53MS-2 有機相 240 mL/h53-53MS-2 有機相 240 mL/h	80 mL/h	MS2水相	13	-	19	-	-	8	-	-
100 mL/hMS2水相23-1924MS-2 有機相 120 mL/hMS2 有機相16©58-99MS2 水相33-1939-1MS-2 有機相 160 mL/hMS2 水相479827-86MS-2 有機相 200 mL/h47-19-270-14MS-2 有機相 200 mL/h876-69MS-2 有機相 240 mL/h19-1392-31MS-2 有機相 240 mL/hMS2 有機相751-53MS-2 有機相 240 mL/h49-19-2597-47	MS-2 有機相	MS2有機相	26	-	-	-	Ô	73	-	Ô
MS2有機相 120 mL/hMS2有機相 MS2水相16©58-99MS2水相33-19-1111MS-2 有機相 160mL/hMS2水相47-19-9827-86MS2水相47-19-19270-14MS-2 有機相 200 mL/hMS2 有機相876-69MS2 有機相 240 mL/h49-19-1392-31MS-2 有機相 240 mL/hMS2 有機相751-53MS2 有機相 49-19-19-2597-47	100 mL/h	MS2水相	23	-	19	-	-	24	-	-
120 mL/h MS2水相 33 - 19 - - 39 - 1 MS-2 有機相 160mL/h MS2 有機相 2 - - - 98 27 - 86 MS2 水相 47 - 19 - 2 70 - 14 MS-2 有機相 200 mL/h MS2 有機相 - - - 87 6 - 69 MS-2 有機相 200 mL/h MS2 木相 49 - 19 - 13 92 - 31 MS-2 有機相 240 mL/h MS2 有機相 - - - - - 53 - 53	MS-2 有機相	MS2有機相	16	-	-	-	Ø	58	-	99
MS2有機相 160mL/h MS2有機相 MS2水相 2 - - 98 27 - 86 MS2水相 47 - 19 - 2 70 - 14 MS-2 有機相 200 mL/h MS2有機相 - - - - 87 6 - 69 MS2水相 49 - 19 - 13 92 - 31 MS-2 有機相 240 mL/h MS2有機相 - - - - 75 1 - 53 MS2X和 49 - 19 - 25 97 - 47	120 mL/h	MS2水相	33	-	19	-	-	39	-	1
160mL/h MS2水相 47 - 19 - 2 70 - 14 MS-2 有機相 200 mL/h MS2有機相 - - - - - 87 6 - 69 MS2水相 49 - 19 - 13 92 - 31 MS-2 有機相 240 mL/h MS2有機相 - - - - - 53 MS-2 有機相 240 mL/h MS2 木相 49 - 19 - 75 1 - 53	MS-2 有機相	MS2有機相	2	-	-	-	98	27	-	86
MS-2 有機相 200 mL/h MS2有機相 - - - 87 6 - 69 MS2水相 49 - 19 - 13 92 - 31 MS-2 有機相 240 mL/h MS2有機相 - - - - 75 1 - 53 MS2水相 49 - 19 - 25 97 - 47	160mL/h	MS2水相	47	-	19	-	2	70	-	14
200 mL/h MS2水相 49 - 19 - 13 92 - 31 MS-2 有機相 240 mL/h MS2有機相 - - - - - 53 - 53 MS2次相 49 - 19 - 25 97 - 47	MS-2 有機相	MS2有機相	-	-	-	-	87	6	-	69
MS-2 有機相 MS2有機相 - - - 75 1 - 53 240 mL/h MS2水相 49 - 19 - 25 97 - 47	MS-2 有機相 200 mL/h	MS2水相	49	-	19	-	13	92	-	31
^{240 mL/h} MS2水相 49 - 19 - 25 97 - 47	MS-2 有機相	MS2有機相	-	-	-	-	75	1	-	53
	240 mL/h	MS2水相	49	-	19	-	25	97	-	47

	MS-2有機相出口	MS-2水相出口	
	Am/Cm 濃度比	Cm/Am 濃度比	
基本FS, MS-2 TEDGA 10mM, 硝酸濃度 2M, MS-1有機相流量 200, MS-2 有機相流量 100, 同 水相流量 100 mL/h	2.1E+04	3.77	
MS-1 HLWフィード濃度 0.3倍濃縮	-	-	MS-2でAm/Cm分離せず
同 0.5倍濃縮	5.3E+12	0.532	
同 2倍濃縮	16.4	5.94	
同 5倍濃縮	-	-	MS-1水相へCmが移行
MS-2 TEDGA濃度 5mM	5.41	1.9E+05	
同 15mM	3.2E+13	0.375	
同 20mM	-	-	MS-2でAm/Cm分離せず
MS-2 硝酸濃度 3 M	8.42	8.71	
同 4 M	4.51	884	
同 5 M	-	-	MS-2でAm/Cm分離せず
MS-1 有機相流量 80 mL/h	1318 (*)	6.1E+10 (*)	MS-1水相へCmが移行
同 120 mL/h	9.4E+07	1.56	
同 160 mL/h	1.1E+08	1.66	
同 240 mL/h	14.7	2.5E+04	
MS-2 有機相流量 80 mL/h	1.4E+05	2.89	
同 120 mL/h	9186	4.78	
同 160 mL/h	3242	7.69	
同 200 mL/h	1575	13.5	
同 240 mL/h	870	28.9	
MS-2 水相流量 80 mL/h	109	8.63	
同 120 mL/h	1.6E+09	1.42	
同 160 mL/h	2.9E+11	0.505	
同 200 mL/h	9.2E+12	0.291	
同 240 mL/h	3.1E+13	0.263	

Table 3.3.1-11 各ケースでの Am/Cm 分離性能のまとめ

(*) MS-1 において Cm が水相出口、Am が有機相出口に移行したケース。Am/Cm 分離の 観点からは、よく分離されたといえる。

		U	Pu	Am	Cm	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
	MS1有機相	Ø	Ø	Ø	0	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø
	MS1水相	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MA分離	MS2有機相	Ø	-	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	92	-
フローシート	MS2水相	-	Ø	-	-	-	-	-	-	-	8	Ø
	MS3有機相	Ø	-	92	-	Ø	Ø	Ø	0	6	-	-
	MS3水相	-	-	8	Ø	-	-	-	1	94	92	-

Table 3.3.1-12(a) MA 分離フローシートの計算結果 (An 及び Ln, 物質量移行割合)

Table 3.3.1-12(b) MA 分離フローシートの計算結果 (FP, 物質量移行割合)

		Sr	Y	Zr	Мо	Тс	Pd	Cs	Ва
	MS1有機相	95	2	78	3	Ô	Ø	-	Ø
	MS1水相	5	98	22	97	-	-	Ø	-
MA分離	MS2有機相	95	-	-	1	90	32	-	Ø
フローシート	MS2水相	-	2	78	2	10	68	-	-
	MS3有機相	95	-	-	1	90	32	-	Ø
	MS3水相	-	-	-	-	-	-	-	-

	U	Pu	Am	Cm	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
MS1有機相	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø
MS1水相 (Cs fr.)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MS2有機相	Ø	-	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	85
MS2水相 (Zr fr.)	-	Ø	-	-	-	-	-	-	-	-	15
MS3有機相	Ø	-	93	-	Ø	Ø	Ø	0	10	-	-
MS3水相 (Cm fr.)	-	-	7	Ø	-	-	-	-	90	0	85
MS4有機相 (Am fr.)	97	-	93	-	92	97	96	94	9	-	-
MS4水相 (Sr fr.)	3	-	-	-	8	3	4	6	2	-	-

Table 3.3.1-13(a) DOODA-TEDGA プロセス(見直し後) での各フラクションへの 元素移行割合(An, Ln, 物質量割合)

 Table 3.3.1-13(b)
 DOODA-TEDGA プロセス(見直し後)での各フラクションへの

 元素移行割合(FP,物質量割合)

	Sr	Y	Zr	Мо	Тс	Pd	Cs	Ва
MS1有機相	95	2	78	3	Ô	Ø	-	Ø
MS1水相 (Cs fr.)	5	98	22	97	-	-	Ø	-
MS2有機相	95	-	-	2	95	44	-	Ø
MS2水相 (Zr fr.)	-	2	78	2	5	56	-	-
MS3有機相	95	-	-	1	95	44	-	Ø
MS3水相 (Cm fr.)	-	-	-	-	-	-	-	-
MS4有機相 (Am fr.)	-	-	-	-	95	38	-	81
MS4水相 (Sr fr.)	95	-	-	1	-	6	-	19

有機相	フィード	洗浄液	Am, org	Ln, org	Am, org wt.	Ln, org wt.	Ln/Am	Am回収
[-]	[-]	[-]	conc. [-]	conc. [-]	[-]	[-]	wt ratio	割合
160	50	180	3.1.E-05	8.6.E-11	7.5.E-03	1.3.E-08	0.000%	99.55%
180	50	180	2.8.E-05	2.8.E-10	6.7.E-03	4.3.E-08	0.001%	99.85%
200	50	180	2.5.E-05	7.8.E-10	6.0.E-03	1.2.E-07	0.002%	99.95%
220	50	180	2.3.E-05	2.0.E-09	5.5.E-03	3.1.E-07	0.006%	99.98%
240	50	180	2.1.E-05	4.7.E-09	5.0.E-03	7.3.E-07	0.015%	99.991%
250	50	180	2.0.E-05	7.0.E-09	4.8.E-03	1.1.E-06	0.023%	99.994%
260	50	180	1.9.E-05	1.0.E-08	4.6.E-03	1.6.E-06	0.035%	99.996%
280	50	180	1.8.E-05	2.1.E-08	4.3.E-03	3.3.E-06	0.076%	99.994%
290	50	180	1.7.E-05	3.0.E-08	4.1.E-03	4.6.E-06	0.111%	99.999%
300	50	180	1.7.E-05	4.1.E-08	4.0.E-03	6.4.E-06	0.160%	99.999%
320	50	180	1.6.E-05	7.6.E-08	3.8.E-03	1.2.E-05	0.317%	99.999%
340	50	180	1.5.E-05	1.4.E-07	3.5.E-03	2.1.E-05	0.600%	100%
360	50	180	1.4.E-05	2.3.E-07	3.3.E-03	3.6.E-05	1.090%	100%

Table 3.3.1-14 NTA アミドを用いた Am/Ln 分離プロセスにおける Am 製品への Ln 混入量の まとめ

Ln/Am 重量比<0.14%の条件を太字とした。"Am 回収割合"は、Am 製品側(有機相)への Am 移行割合をいう。

Table 3.3.1-15 NTA アミドを用いた Cm/Ln 分離プロセスにおける Cm 製品への Ln 混入量の

有機相	フィード	洗浄液	Am, org	Ln, org	Am, org wt.	Ln, org wt.	Ln/Cm	Cm回収
[-]	[-]	[-]	conc. [-]	conc. [-]	[-]	[-]	wt ratio	割合
140	50	140	4.2.E-05	3.2.E-10	1.0.E-02	5.0.E-08	0.000%	66.03%
160	50	140	4.8.E-05	1.2.E-09	1.2.E-02	1.8.E-07	0.002%	84.93%
180	50	140	4.7.E-05	3.8.E-09	1.1.E-02	5.9.E-07	0.005%	93.78%
190	50	140	4.5.E-05	6.4.E-09	1.1.E-02	9.9.E-07	0.009%	96.01%
200	50	140	4.4.E-05	1.0.E-08	1.1.E-02	1.6.E-06	0.015%	97.42%
220	50	140	4.0.E-05	2.6.E-08	9.8.E-03	4.1.E-06	0.042%	98.89%
230	50	140	3.9.E-05	4.0.E-08	9.4.E-03	6.3.E-06	0.067%	99.26%
240	50	140	3.7.E-05	6.1.E-08	9.1.E-03	9.5.E-06	0.105%	99.50%
260	50	140	3.4.E-05	1.3.E-07	8.4.E-03	2.0.E-05	0.242%	99.76%
280	50	140	3.2.E-05	2.6.E-07	7.8.E-03	4.1.E-05	0.521%	99.88%

まとめ

Ln/Am 重量比<0.14%の条件を太字とした。"Cm 回収割合"は、Cm 製品側(有機相)への Cm 移行割合をいう。



Fig. 3.3.1-2 DOODA-TEDGA 及び NTA アミドを用いた元素分離プロセス間の物質の流れ



Fig. 3.3.1-3 プロセス評価の手順



Fig. 3.3.1-4 抽出分離シミュレーションコード PARC-MA の入出力概要



M:金属M,H:水素イオン,NO₃⁻:硝酸根, DOODA:DOODA(C8)疎水性配位子(抽出剤),TEDGA:TEDGA(C2)親水性配位子 free:金属Mと結合していない抽出剤を示す n:金属イオンMの電荷, a:DOODA(C8)結合個数





Fig. 3.3.1-6 抽出挙動の傾向把握のための基礎フローシート



Fig. 3.3.1-7 MA 分離フローシート (3 段)



Fig. 3.3.1-8 MA分離フローシートでの計算結果(各フラクションの物質量組成)



Fig. 3.3.1-9 MA 分離フローシートでの計算結果(各フラクションの物質量割合)



Fig. 3.3.1-10 分離条件を見直した後のフローシート(4段)


Fig 3.3.1-11 DOODA-TEDGA プロセス計算で得られた各フラクションの物質量組成 (小型ミキサセトラを想定)



 Fig. 3.3.1-12
 DOODA-TEDGA プロセス計算で得られた各フラクションの物質量組成

 (元素割合)







Fig. 3.3.1-14 NTA アミドを用いた Cm/Ln 分離工程フローシート



Fig. 3.3.1-15 DOODA-TEDGA プロセス計算で得られた各フラクションの放射能組成



Fig. 3.3.1-16 DOODA-TEDGA プロセス計算で得られた各フラクションの放射能組成(割合)

4. まとめ

4.1 MA+Ln 一括分離技術開発 DOODA の基礎特性評価

新抽出剤である DOODA を用い様々な元素の抽出挙動及び基礎物性を3年間に亘って調査した。 その結果をまとめる。

基礎物性:合成により得た DOODA(C8)と DOODA(C12)の密度測定の結果、相の逆転になるほど高 い密度の値は得られなかった。一方、粘性については乾燥 TBP の値より低く、ドデカンの値に近 い。また、TODGA の結果と比較すると、密度、粘性において DOODA と DGA では大きな差はない。 DOODA の抽出容量の測定結果を DGA のそれと比較したところ、TODGA と DOODA(C8)では、DOODA の 方が高いこと、危険性評価(発火点)試験結果より、DOODA(C8)の発火点は365℃と評価された。 この温度は TBP よりやや低いが、希釈剤のドデカンよりかなり高く、DOODA の使用は問題ない。 購入した熱天秤装置により DOODA や DGA の高温時の反応性について調べ、融点、熱分解温度などの 情報を得た。以上の結果を DOODA, DGA 化合物で比較すると、特に抽出容量、第三相発生、金属抽 出、に大きな差があることが分かった。抽出容量、第三相発生については DOODA が、金属抽出に 関しては DGA が優れていることを確認した。工程利用の観点からは抽出剤や抽出溶媒の改良を施 す必要のない DOODA が優れている。一方、DOODA より多様な金属を効率よく抽出できる DGA に汎 用性があると言える。

抽出挙動:DOODA 抽出剤によるアクチノイドの抽出分配比は硝酸濃度に対して指数関数的に増加し、U, Pu, Am は 3 M 硝酸溶液から 0.2 M 以上の DOODA 濃度で分配比 10 程度かそれ以上の値を得た。アクチノイド以外の元素については Tc, ランタノイド(Ln)の分配比が高い。DOODA による Ln 分配比はおよそ 10 であり、DGA 化合物のそれより(100-1000)著しく低い。その他の元素抽出に関しては、酸素ドナーによる抽出特徴を反映し、hard acid に属する元素について比較的高い分配比を示していることを確認した。DOODA による硝酸の抽出は HNO₃:DOODA=1:1 で反応が進み、DOODA(C8),(C12),TODGA で酸の抽出量はあまり変わらないことがわかった。。模擬廃液を用いる抽出結果から、目的元素のひとつである Nd 分配比は 4.77を示し、抽出するのに十分高いことを確認した。抽出後有機溶媒の目視確認から、Pd 由来の赤褐色を呈してクリアーな溶液であることを確認できた。

4.2 Am/Cm/Ln 相互分離技術開発 Ln 錯体の基礎特性評価

単結晶の合成法について次にまとめる:DGA 錯体について、蒸気拡散法を用いて Pr-TMDGA や Ln(III)-TEDGA 錯体 (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) の合成に成功した。Ln(III)-TEDGA 系の Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd について、Ln(III) 硝酸塩と TEDGA のメタノール溶液にジェチ ルエーテルを蒸気拡散で接触させる方法で結晶調製に成功した。一方、Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu では、Ln(III) の硝酸塩と TEDGA の水溶液を加熱濃縮することで単結晶調製に成功した。

構造解析の結果を次にまとめる:得られた試料の構造解析結果から、Ln(III)-TEDGA 錯体の特徴は、TEDGA が 3 個 Ln(III) にキレート配位した四角面三冠三角柱構造の陽イオン

 $[Ln(TEDGA)_3]^{3+}$ と、二座の硝酸イオンが 6 個 Ln(III) に配位した二十面体構造の陰イオン $[Ln(NO_3)_6]^{3-}$ で構成された $[Ln(TEDGA)_3][Ln(NO_3)_6]$ であることがわかった。各錯体における Ln と酸素原子との配位結合距離の長さは Ln-0 は Ln- O_{nitro} > Ln- O_{ether} > Ln- O_{carbo} であり、Ln- O_{carbo} 結合が最も強く、Ln- O_{nitro} 結合が最も弱いことが示唆された。また、ランタノイド収縮の影響に より、La(III) → Gd(III) の順に Ln-0 が少しずつ短くなる傾向にあった。

Ln(III)-DOODA(C2) 系では、La(III) 周辺に四座の DOODA(C2) 2 個がキレート配位し、再結晶 溶媒のメタノール分子 2 個の酸素が配位した、二面冠正方逆プリズム型構造の陽イオン [La(DOODA(C2))₂(MeOH)₂]³⁺ と、硝酸イオン 6 個が二座配位した、二十面体 12 配位の陰イオン [La(NO₃)₆]³⁻ で構成された [La(DOODA(C2))₂(MeOH)₂][La(NO₃)₆] であること、一方、Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Er の結晶では、四座の DOODA(C2) 1 個がキレート配位し、二座の硝酸イオンが 3 個配 位した、二面冠正方逆プリズム型構造の電荷を持たない [Ln(NO₃)₃(DOODA(C2))] であることが分 かった。Ln と酸素原子との配位結合距離の長さは Ln-0 は Ln-O_{ether} > Ln-O_{nitro} > Ln-O_{carbo} であ り、Ln-O_{carbo} 結合が最も強く、Ln-O_{ether} 結合が最も弱いことが示唆された。また、原子番号順に 結合距離 Ln-O が短くなる傾向にあった。

分光学的研究の結果を次にまとめる:溶液中における Ln(III)と DGA の錯形成およびその構造 を解明するため、La(III)を含む TEDGA – アセトニトリル-d₃溶液の、¹H NMR の測定を行った。 その結果、濃度比 [Ln]: [TEDGA] = 1:2 以上で [Ln(TEDGA)₃]³⁺ が溶液中に主に存在する錯体とな る可能性が示唆された。また、溶液中における Ln(III)と DOODA の錯形成およびその構造を解明 するため、La(III)を含む DOODA – アセトニトリル-d₃溶液の、¹H NMR の測定を行った。その結 果、濃度比が [Ln]: [DOODA] = 1:1 の比率で存在する場合は Ln(DOODA)³⁺ が形成され、 [Ln]: [DOODA] = 1:2 以上では Ln(DOODA)^{2³⁺}を形成しているが、フリーの DOODA と速い交換反応 があることが示唆された。

4.3 Am/Cm/Ln 相互分離技術開発 溶媒抽出分離法

得られたアミド化合物(NTA アミド、クエン酸アミド、EDTA アミド、DTPA アミド)及びアミド酸を 用いて Am/Cm/Ln 相互分離の可能性について調べた。これら新規化合物は重ランタノイドとより強く錯 生成し、DOODA 抽出剤を用いるときに重ランタノイドの相互分離比及び Am/Cm の相互分離比が向上す ることを確認した。一方、配位傾向が同じ TDdDGA に対しては分離比の向上は見られないことが分かっ た。これまでに調べた抽出剤-水溶性配位子のうち、もっとも高い Am/Cm 相互分離比を与える組み合 わせは、DOODA(C8)-TEDGA 及び TDdDGA-DOODA(C2)の二つであり、およそ 3.6 の値が得られた。

DOODA (C8) 抽出剤を用いる溶媒抽出系において、水相に TEDGA を添加し、U, Pu, Am, Cm, Mo, Zr, Ba, Sr, Y, Pd 及び Tc の分配比変化を調べた。その結果、分配比が減少する元素に Am, Cm, Pu, Zr、Y があるのを確認した。それ以外の元素に大きな分配比変化は見られなかった。この情報を プロセス評価に役立てた。

抽出剤-水溶性配位子を用いる Am/Cm/Ln の相互分離に適した溶媒抽出系として、NTA アミド抽

出剤-TEDGA 水溶性配位子の組み合わせを見出した。NTA アミドは希硝酸系で An/Ln 相互分離性に すぐれ、また TEDGA と併用することで高い Am/Cm 分離性を確認した。そこで、同抽出系による Am/Cm/Ln 分離プロセスは次の様なことが考えられた。まず、DGA 抽出剤により高レベル廃液から 一括抽出した An 及び Ln を希硝酸溶液へ逆抽出して他の FP から分離する。次に、NTA アミド抽出 剤により Am 及び Cm を溶媒抽出してランタノイドから分離した後、TEDGA 水溶性配位子を含む希 硝酸水溶液を用いて Cm のみを逆抽出分離し、有機相中の Am を高濃度の TEDGA を用いて逆抽出す ることにより、Am/Cm/Ln を相互分離できる。

DODDA 系の抽出剤と水溶性配位子について、耐放射線性に及ぼす配位子濃度依存性、希釈媒体 や共存硝酸の影響などより詳細な検討を行った。その結果、ドデカン溶液、水溶液中ともに初期 濃度が低いほど吸収線量に対する配位子濃度の変化が大きくなることがわかった。抽出剤の耐酸 性試験では、ドデカン溶液中室温ではほとんど酸分解しないものの、55±1℃に加温した条件では やや酸分解しやすくなることがわかった。Am/Cm/Lnの相互分離を可能とするNTAアミドの耐放射 線性試験を新たに実施した結果、DGA や DOODA と同程度の耐放射線性をもつこと等を明らかにし た。

4.4 Am/Cm/Ln 相互分離技術開発 抽出クロマトグラフィー法

TODGA 含浸吸着剤を用い、水相に水溶性の DOODA(C2) と Ln を含む溶液を用いてバッチ吸着実験を行い、次のような結果を得た。逆抽出剤濃度一定の条件で硝酸濃度の低下とともに K_d 値も減少すること、硝酸濃度一定の条件で逆抽出剤の濃度の増加とともに K_d 値は低下すること、等。La~Tb まで、DOODA(C2)を含む溶液を用いると分離性能に関しては増大しており、適切な K_d 値を示す条件を選択すれば、クロマト展開による相互分離は十分可能であることが分かった。

DOODA(C8)含浸吸着剤を用い、水相に水溶性のTEDGAとLnを含む溶液を用いてバッチ吸着実験を 行い、次のような結果を得た。逆抽出剤を含むと一般にK_d値は低下し、その傾向はNdより原子番 号の高いLnで顕著に表れた。以上のように、逆抽出剤を添加することでLnの相互分離性が高まる ことが理解された。

バッチ法による固液吸着試験の結果をもとに、Ln を対象に、TODGA 含浸吸着剤(展開液には逆 抽出剤 DODA(C2)を含む)と DOODA(C8)含浸吸着剤(展開液には逆抽出剤 TEDGA を含む)によるカラ ム試験を実施した。TODGA 含浸吸着剤を用いたカラム試験で、展開液を 0.05 M DOODA(C2)-0.1 M HNO₃溶液とすると、Nd から Gd までの Ln の分離は極めて良好であり、Nd-Sm-Eu-Gd の順に溶離す ることを確認した。Nd と Sm 間の見かけ上の分離係数 SF はおよそ 6 に達し、逆抽出剤の添加によ る協同効果が確認された。軽 Ln(III)(La, Ce および Pr)の相互分離を確かめるために、0.1 M DOODA(C2)-3 M HNO₃を展開液とするカラム分離試験を試みたところ、原子番号の小さい方からの 溶離順と特に La と Ce の良好な分離が確認できた。DOODA(C8)含浸吸着剤を用いたカラム試験で、 展開液を 0.005 M TEDGA-3 M HNO₃とすると、Nd から Tb までの単離が可能な溶離曲線を作成でき た。溶離順は、TODGA 含浸吸着剤を用いたクロマト展開とは逆(重 Ln から軽 Ln)であり、特に Sm と Nd は良好に分離されるのを確認した。カラム法で求めた Nd と Sm の分離係数 SF はおよそ 3 であり、Nd と Sm の分離に関しては良好な結果が得られた。今回のクロマト分離の結果より、Nd と Sm の分離が容易であることを確認できた。

TODGA 吸着剤によるホットカラム試験では、0.05 M DOODA (C2) – 0.1 M 硝酸展開液を用いたところ、Am-Cm-Eu (軽 An から重 An)の順に溶離され、典型的なクロマト展開を示しながら、Am・Cm と Eu はほぼ完全に、Am と Cm もほぼ良好に分離された (R_s (Am/Cm): 0.86)。Am と Cm の K_d 値は Nd と Sm で予想した値よりかなり小さかった。 K_d 値が若干高くなる展開液(例えば、若干高め(0.1~0.3 M) の硝酸濃度)とし、かつ流速を遅くすれば、Am と Cm の効果的なクロマト展開分離が期待できる。 DOODA (C8) 吸着剤を用いたホットカラム試験では、展開液を 0.005 M TEDGA-3 M 硝酸溶液とした場合、TODGA 吸着剤系とは逆の Eu-Cm-Am (重 An から軽 An)の順に溶離され、典型的なクロマト展開 により Am、Cm 及び Eu は相互分離された (R_s (Am/Cn): 1.1₅)。Am と Cm の K_d 値は Nd と Sm で予想した値より大きかったが、適切な展開液であったといえる。展開液の硝酸濃度が 3 M であるので、実廃液の処理法としても魅力がある。カラムを長くし、流速を遅くすればピークはシャープになり、より効果的な相互分離が期待できることを確認した。

4.5 分離技術評価 プロセス評価

ミキサセトラへの硝酸、抽出溶媒等の供給濃度、供給流量、抽出器段数について、パラメータ サーベイを行い、安定的にマイナーアクチノイドを抽出できるプロセス条件を確認すると共に、 各元素の抽出挙動の傾向を把握した。MS2 段でのシミュレーション計算の結果、U, Pu, Am, Cmの 回収率が 99.9%となる流量条件を確認した。

次に3基のミキサセトラを用いて現状で良好とされるプロセス条件での計算結果を得ることができた。それぞれミキサセトラ運転条件を次のようにまとめる。第1ミキサセトラ(MS-1)運転条件:抽出溶媒:0.2 M DOODA(C8)/ドデカン,流速240 mL/h、HLW フィード液:2 M HNO₃、流速30 mL/h (20 段)、洗浄液:2 M HNO₃、流速80 mL/h (20 段)。第2ミキサセトラ (MS-2)運転条件:抽出溶媒(有機相スクラブ):0.2 M DOODA(C8)/ドデカン,流速100 mL/h (20 段)、有機相フィード液:0.2 M DOODA(C8)/ドデカン,流速240 mL/h (20 段)、水相:3.5 M HNO₃ + 10 mM TEDGA、流速80 mL/h。第3ミキサセトラ(MS-3)運転条件:抽出溶媒(有機相スクラブ):0.2 M DOODA(C8)/ ドデカン,流速200 mL/h (20 段)、有機相フィード液:0.2 M DOODA(C8)/ドデカン,流速340 mL/h (20 段)、水相:2 M HNO₃ + 10 mM TEDGA、流速100 mL/h。

MS-1 では、An, Ln ともによく抽出され 99.9%超が MS-2 に移行した。Ln 以外の FP の抽出割合 は、Tc, Ba Pd が 99.9%であり、さらに Sr 95%, Zr 78%であった。Y, Mo の抽出割合は小さく 抑えられた。Cs は全量が水相に移行した。

MS-2 では、U, Am, Cm の 99.9%超が有機相に残存し MS-3 に移行した。一方、Pu は水相に 99.9% が移行した。Ln については La~Eu のほぼ全量が有機相中残存し、Gd の全量が少量の Eu とともに 水相に移行した。Ln 以外の FP では、Zr が水相に移行した。Pd, Tc は硝酸濃度を高めに設定した ことで分配比が低下し水相移行割合は Pd 68%、Tc 10%となった。Ba は有機相に抽出されたまま MS-3 へ移行した。MS-3 へ移行した元素は、U, Am, Cm, Sr, Tc, Pd, Ba, Ln (Gd 除く) となった。 MS-3 では、Am の 92%が有機相へ、Cm の 99.9%超が水相へ移行した。MS-3 での Am/Cm 分離に関 しては、今後プロセスパラメータを継続して検討することで向上できる余地がある。Ln に関して は La~Nd が MS-3 有機相に残存し、Sm, Eu の大部分が水相に移行する結果となった。なお、MS-3 に移行した Sr, Tc, Pd, Ba については MS-3 有機相フラクションに残存した。これらは後続の抽 出プロセスでさらに相互分離の可能性を検討する余地がある。

MA+Ln 一括抽出及び Am/Cm/Ln 相互分離のための、一種類の抽出溶媒、4 段のミキサセトラを用 いたプロセス運転条件を検討した。シミュレーションコードを用いて実験室規模の小型分離フロ ーシートを検討した結果、一例として、0.2M DOODA(C8)-ドデカンを抽出溶媒(流量 240 mL/h) とし、洗浄液 2M HNO₃(流量 80 mL/h) により Cs, Zr, Mo (Cs フラクション)、0.2M DOODA(C8)-ドデカン(流量 100mL/h)、10mM TEDGA-3.5M HNO₃(流量 90mL/h) により Zr, Pd (Zr フラクショ ン), 0.2M DOODA(C8)-ドデカン(流量 200mL/h)、10mM TEDGA-2M HNO₃(流量 100mL/h) で Cm, Sm (Cm フラクション), 0.2M DOODA(C8)-ドデカン(流速 100mL/h)、1M HNO₃(流速 160mL/h)で Sr フラクション(主に Sr、軽 Ln)と Am フラクション(主に Am, 中 Ln)に分離できることが分 かった。ここでは抽出器段数は抽出 20 段、洗浄 20 段とした。このように溶媒抽出法によって適 切に Am と Cm の抽出回収及び相互分離の可能性があることが示された。なお、Am フラクションへ の Cm 混入は発熱量低減の観点から出来るだけ抑えることが望ましいと考えられる。

上記の Am, Cm フラクションいずれも Ln 等の共存元素があるため、その MA リサイクルのために は目標とする回収量、除染量を設定する必要がある。ここでは文献値を元に高レベル廃液からの MA 回収量 99.9%,また Am, Cm 等燃料としてリサイクル可能な元素を含むフラクションへの FP 共存 量を最大で 0.14%とした。An/Ln 分離のため、NTA アミドによる Am, Cm フラクションの精製につ いて検討した。フィード液に前記プロセスで得られた Am フラクションを用いて、有機相に 0.1M NTA アミド/ドデカンを用いるプロセスの計算を行ったところ、Am 回収量を 99.9%、Ndを代表とす る FP 元素共存量を 0.14%以下にできることを確認した。

5 つのフラクションの処分方法を放射能や発熱量の観点から検討した。Cs フラクションは比放 射性の高い Cs-134, 137 等を含んでおり中間貯蔵後 $\beta \gamma$ 廃棄体か Cs 線源としての利用が望ましい。 Zr フラクションは共存する Sr-90/Y-90 が減衰した後に浅地層や余裕深度処分等で廃棄物処分が 望ましい。Cm フラクションは Cm, Eu 減衰(中間貯蔵)後 MA 燃料としてリサイクルするか地層処 分が望ましい。Sr フラクションは中間貯蔵後廃棄体、Am フラクションは Ce, Cm 減衰後に FBR 燃 料として利用することが望ましいと思われる。

表 1. SI 基本単位					
甘大昌	SI 基本単位				
盔半里	名称	記号			
長さ	メートル	m			
質 量	キログラム	kg			
時 間	秒	s			
電 流	アンペア	Α			
熱力学温度	ケルビン	Κ			
物質量	モル	mol			
光 度	カンデラ	cd			

表2. 基本単位を用いて表されるSI組立	単位の例					
SI 基本単位	SI 基本単位					
名称	記号					
面 積 平方メートル	m ²					
体 積 立法メートル	m ³					
速 さ , 速 度 メートル毎秒	m/s					
加 速 度メートル毎秒毎秒	m/s^2					
波 数 毎メートル	m ⁻¹					
密度, 質量密度 キログラム毎立方メート/						
面積密度キログラム毎平方メート/	ν kg/m ²					
比体積 立方メートル毎キログラ」	m ³ /kg					
電 流 密 度 アンペア毎平方メート/	ν A/m ²					
磁 界 の 強 さ アンペア毎メートル	A/m					
量 濃 度 ^(a) , 濃 度 モル毎立方メートル	mol/m ⁸					
質量濃度 キログラム毎立法メート/	$\nu kg/m^3$					
輝 度 カンデラ毎平方メート/	ν cd/m ²					
屈 折 率 (b) (数字の) 1	1					
比 透 磁 率 ^(b) (数字の) 1	1					
(a) 量濃度 (amount concentration) は臨床化学の分野	では物質濃度					
(substance concentration) ともよげれろ						

(b) これらは無次元量あるいは次元1をもつ量であるが、そのことを表す単位記号である数字の1は通常は表記しない。

表3. 固有の名称と記号で表されるSI組立単位

			SI 租工单位	
組立量	名称	記号	他のSI単位による 表し方	SI基本単位による 表し方
平 面 角	ラジアン ^(b)	rad	1 ^(b)	m/m
立 体 角	ステラジアン ^(b)	sr ^(c)	1 (b)	$m^{2/}m^2$
周 波 数	~~~ (d)	Hz	-	s ⁻¹
力	ニュートン	Ν		m kg s ⁻²
压力,応力	パスカル	Pa	N/m ²	$m^{-1} kg s^{-2}$
エネルギー,仕事,熱量	ジュール	J	N m	$m^2 kg s^2$
仕 事 率 , 工 率 , 放 射 束	ワット	W	J/s	m ² kg s ⁻³
電荷,電気量	クーロン	С		s A
電位差(電圧),起電力	ボルト	V	W/A	$m^2 kg s^{-3} A^{-1}$
静電容量	ファラド	F	C/V	$m^{-2} kg^{-1} s^4 A^2$
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	$m^2 kg s^{-3} A^{-2}$
コンダクタンス	ジーメンス	s	A/V	$m^{-2} kg^{-1} s^3 A^2$
磁東	ウエーバ	Wb	Vs	$m^2 kg s^2 A^1$
磁束密度	テスラ	Т	Wb/m ²	$\text{kg s}^{2} \text{A}^{1}$
インダクタンス	ヘンリー	Н	Wb/A	$m^2 kg s^2 A^2$
セルシウス温度	セルシウス度 ^(e)	°C		K
光東	ルーメン	lm	cd sr ^(c)	cd
照度	ルクス	lx	lm/m ²	m ⁻² cd
放射性核種の放射能 ^(f)	ベクレル ^(d)	Bq		s ⁻¹
吸収線量,比エネルギー分与, カーマ	グレイ	Gy	J/kg	$m^2 s^{-2}$
線量当量,周辺線量当量,方向 性線量当量,個人線量当量	シーベルト (g)	Sv	J/kg	$m^2 s^{\cdot 2}$
酸素活性	カタール	kat		s ⁻¹ mol

酸素活性(カタール) kat [s¹ mol
 (a)SI接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはや コヒーレントではない。
 (b)ラジアンとステラジアンは数字の1に対する単位の特別な名称で、量についての情報をつたえるために使われる。 実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号である数字の1は明 示されない。
 (a)測光学ではステラジアンという名称と記号srを単位の表し方の中に、そのまま維持している。
 (a)へルツは周頻現象についてのみ、ペラレルは放射性核種の統計的過程についてのみ使用される。
 (a)へルツは周頻現象についてのみ、ペラレルは放射性核種の統計的過程についてのみ使用される。
 (a)やレシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。モルシウス度とケルビンの
 (b)からさは同一である。したがつて、温度差や温度関節を対象値はどもらの単位で表しても同じである。
 (b)放射性核種の放射能(activity referred to a radionuclide) は、しばしば誤った用語で"radioactivity"と記される。
 (g)単位シーベルト(PV,2002,70,205) についてはCIPM勧告2 (CI-2002) を参照。

表4.単位の中に固有の名称と記号を含むSI組立単位の例

	S	[組立単位	
組立量	名称	記号	SI 基本単位による 表し方
粘度	パスカル秒	Pa s	m ⁻¹ kg s ⁻¹
カのモーメント	ニュートンメートル	N m	m ² kg s ⁻²
表 面 張 力	ニュートン毎メートル	N/m	kg s ⁻²
角 速 度	ラジアン毎秒	rad/s	m m ⁻¹ s ⁻¹ =s ⁻¹
角 加 速 度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s^2	$m m^{-1} s^{-2} = s^{-2}$
熱流密度,放射照度	ワット毎平方メートル	W/m^2	kg s ⁻³
熱容量、エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	$m^2 kg s^{-2} K^{-1}$
比熱容量, 比エントロピー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	$m^2 s^{-2} K^{-1}$
比エネルギー	ジュール毎キログラム	J/kg	$m^{2} s^{2}$
熱 伝 導 率	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	m kg s ⁻³ K ⁻¹
体積エネルギー	ジュール毎立方メートル	J/m ³	m ⁻¹ kg s ⁻²
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	m kg s ⁻³ A ⁻¹
電 荷 密 度	クーロン毎立方メートル	C/m ³	m ⁻³ sA
表 面 電 荷	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² sA
電 束 密 度 , 電 気 変 位	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² sA
誘 電 率	ファラド毎メートル	F/m	$m^{-3} kg^{-1} s^4 A^2$
透 磁 率	ヘンリー毎メートル	H/m	m kg s ⁻² A ⁻²
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol	$m^2 kg s^2 mol^1$
モルエントロピー, モル熱容量	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)	$m^2 kg s^{-2} K^{-1} mol^{-1}$
照射線量(X線及びγ線)	クーロン毎キログラム	C/kg	kg ⁻¹ sA
吸収線量率	グレイ毎秒	Gy/s	$m^{2} s^{3}$
放 射 強 度	ワット毎ステラジアン	W/sr	$m^4 m^{-2} kg s^{-3} = m^2 kg s^{-3}$
放 射 輝 度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	$W/(m^2 sr)$	$m^2 m^{-2} kg s^{-3} = kg s^{-3}$
酵素活性濃度	カタール毎立方メートル	kat/m ³	$m^{-3} s^{-1} mol$

表 5. SI 接頭語							
乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号		
10^{24}	э 9	Y	10 ⁻¹	デシ	d		
10^{21}	ゼタ	Z	10 ⁻²	センチ	с		
10^{18}	エクサ	E	10 ⁻³	ミリ	m		
10^{15}	ペタ	Р	10 ⁻⁶	マイクロ	μ		
10^{12}	テラ	Т	10 ⁻⁹	ナノ	n		
10^{9}	ギガ	G	10^{-12}	ピコ	р		
10^{6}	メガ	M	10^{-15}	フェムト	f		
10^{3}	+ 1	k	10 ⁻¹⁸	アト	а		
10^{2}	ヘクト	h	10^{-21}	ゼプト	z		
10^{1}	デ カ	da	10^{-24}	ヨクト	v		

表6.SIに属さないが、SIと併用される単位					
名称	記号	SI 単位による値			
分	min	1 min=60s			
時	h	1h =60 min=3600 s			
日	d	1 d=24 h=86 400 s			
度	۰	1°=(п/180) rad			
分	,	1'=(1/60)°=(п/10800) rad			
秒	"	1"=(1/60)'=(п/648000) rad			
ヘクタール	ha	1ha=1hm ² =10 ⁴ m ²			
リットル	L, 1	1L=11=1dm ³ =10 ³ cm ³ =10 ⁻³ m ³			
トン	t	$1 \pm 10^3 \text{ kg}$			

表7. SIに属さないが、SIと併用される単位で、SI単位で

衣される剱値が美缺的に侍られるもの					
名称 訂				記号	SI 単位で表される数値
電	子 オ	ベル	ŀ	eV	1eV=1.602 176 53(14)×10 ⁻¹⁹ J
ダ	ル	ŀ	\sim	Da	1Da=1.660 538 86(28)×10 ⁻²⁷ kg
統-	一原子	質量単	单位	u	1u=1 Da
天	文	単	位	ua	1ua=1.495 978 706 91(6)×10 ¹¹ m

表8. SIに属さないが、SIと併用されるその他の単位

名称	記号	SI 単位で表される数値
バール	bar	1 bar=0.1MPa=100kPa=10 ⁵ Pa
水銀柱ミリメートル	mmHg	1mmHg=133.322Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1nm=100pm=10 ⁻¹⁰ m
海 里	Μ	1 M=1852m
バーン	b	$1 \text{ b}=100 \text{ fm}^2=(10^{\cdot 12} \text{ cm})2=10^{\cdot 28} \text{m}^2$
ノット	kn	1 kn=(1852/3600)m/s
ネーパ	Np	の単位しの教徒的な関係は
ベル	В	対数量の定義に依存。
デジベル	dB -	

表9. 固有の名称をもつCGS組立単位

名称	記号	SI 単位で表される数値		
エルグ	erg	1 erg=10 ⁻⁷ J		
ダイン	dyn	1 dyn=10 ⁻⁵ N		
ポアズ	Р	1 P=1 dyn s cm ⁻² =0.1Pa s		
ストークス	St	$1 \text{ St} = 1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{\cdot 1} = 10^{\cdot 4} \text{ m}^2 \text{ s}^{\cdot 1}$		
スチルブ	$^{\rm sb}$	$1 \text{ sb} = 1 \text{ cd } \text{ cm}^{\cdot 2} = 10^4 \text{ cd } \text{m}^{\cdot 2}$		
フォト	ph	1 ph=1cd sr cm ⁻² 10 ⁴ lx		
ガル	Gal	$1 \text{ Gal} = 1 \text{ cm s}^{-2} = 10^{-2} \text{ ms}^{-2}$		
マクスウェル	Mx	$1 \text{ Mx} = 1 \text{ G cm}^2 = 10^{-8} \text{Wb}$		
ガウス	G	$1 \text{ G} = 1 \text{Mx cm}^{-2} = 10^{-4} \text{T}$		
エルステッド ^(c)	Oe	1 Oe ≙ (10 ³ /4π)A m ⁻¹		
(c) 3元系のCGS単位系とSIでは直接比較できないため、等号「 ▲ 」				

は対応関係を示すものである。

			表10.	SIに 尾	禹さないその他の単位の例
	名称			記号	SI 単位で表される数値
+	ユ	IJ	ĺ	Ci	1 Ci=3.7×10 ¹⁰ Bq
$\scriptstyle u$	\sim	トク	デン	R	$1 \text{ R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{C/kg}$
ラ			K	rad	1 rad=1cGy=10 ⁻² Gy
$\scriptstyle u$			ム	rem	1 rem=1 cSv=10 ⁻² Sv
ガ		\sim	7	γ	1 γ =1 nT=10-9T
フ	T.	ル	11		1フェルミ=1 fm=10-15m
メー	ートル	系力	ラット		1メートル系カラット = 200 mg = 2×10-4kg
ŀ			ル	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa
標	準	大 🖇	貳 圧	atm	1 atm = 101 325 Pa
力		IJ	1	cal	1cal=4.1858J(「15℃」カロリー), 4.1868J (「IT」カロリー) 4.184J(「熱化学」カロリー)
3	カ	17	~		$1 = 1 = 10^{-6}$ m